

**UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE**  
**Faculté des sciences appliquées**  
**Département de génie chimique**

**VALORISATION DES PÉTROLES LOURDS RÉSIDUAIRES  
PAR HYDROCRAQUAGE CATALYTIQUE**

Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées  
Spécialité: Génie chimique

---

**Soumaïne DEHKISSIA**

Sherbrooke (Québec), CANADA

mars, 1999

## RÉSUMÉ

Cette étude, vise à développer de nouvelles stratégies de dépolymérisation thermique par voie catalytique des macromolécules complexes constitutives des asphaltènes et des maltènes, qui sont les composantes majeures de résidus pétroliers de distillation en produits de grande valeur monétaire. L'objectif est donc la conversion des macromolécules en produits légers valorisables comme carburants: essences, gazole, naphta etc. Ce travail implique, une caractérisation physico-chimique de fractions et sous-fractions de résidus.

La technique de caractérisation analytique par solubilité a été utilisée pour séparer l'huile lourde résiduaire ABVB-LBP (Athabasca Bitumen Vacuum Bottom -LBP), exemple de résidu sur lequel s'est basée la plupart de notre étude ainsi que les bruts de Doba et Sédigui (deux régions du Tchad), en trois fractions majeures: maltènes, asphaltènes et coke.

La technique de caractérisation analytique par chromatographie séquentielle à élution des solvants (SESC) a permis quant à elle, de fractionner les fractions de maltènes et d'asphaltènes en quatre sous-fractions chacune. Les résultats de cette dernière technique de séparation montrent que les maltènes sont constitués de mono et di-aromatiques, de polyaromatiques et de polaires alors que les asphaltènes sont constitués de quatre sous-fractions que l'on note AF1, AF2 AF3 et AF4 dont la polarité augmente d'une sous-fraction à l'autre.

Les résultats de l'hydrocraquage catalytique dans tous les traitements montrent que les taux des gaz et de coke produits lors de la réaction augmentent avec la sévérité exprimée par  $\log(R_0)$ , facteur qui intègre la température, le temps, le facteur d'hétérogénéité et les concentrations de catalyseurs. Le taux de production de maltènes augmente dans les faibles et moyennes sévérités et diminue dans les hautes sévérités. Il en est de même pour le taux de la sous-fraction des saturés dans les maltènes. Le taux de la sous-fraction de mono et di-aromatiques augmente dans les faibles sévérités et se stabilise avec l'élévation de la sévérité. Les taux des sous-fractions de polaires et de polyaromatiques augmentent dans les faibles sévérités, et chutent dans les moyennes et hautes sévérités. Dans le traitement de l'huile lourde, le taux d'asphaltènes diminue dans les faibles et moyennes sévérités et se stabilise dans les hautes sévérités.

Le taux d'asphaltènes dans le traitement du brut de Doba par contre, augmente avec la sévérité. Ceci peut aider, par désasphaltage après traitement, à réduire sa viscosité et faciliter son évacuation par pipeline.

Les résultats de traitements d'hydrocraquage utilisant les sous-fractions de polyaromatiques et de polaires que l'on note respectivement MF3 et MF4, montrent une production importante de coke et d'asphaltènes dans le traitement de MF4, alors que la production de ces composés est faible dans le traitement de MF3. D'où l'existence d'une interconversion entre maltènes et asphaltènes lors d'un traitement thermique de valorisation, imputable à la similarité de leurs structures.

En fait, l'hydrocraquage conduit à une modification de la répartition quantitative des fractions et sous-fractions telle qu'elle est imposée, à l'issue de l'opération de distillation initiale, par la nature des bruts. L'évolution des fractions et sous-fractions est décrite par la sévérité  $\log(R_0)$ .

Les produits légers recherchés sont les sous-fractions de saturés (MF1) et de mono et di-aromatiques (MF2). Les objectifs du travail pour optimiser le rendement en ces produits sont : (1) hydrocraquer en présence d'un catalyseur l'huile lourde résiduaire, (2) étudier et retraiter les sous-fractions lourdes des maltènes (résines): les polyaromatiques (MF3) et les polaires (MF4) après l'hydrocraquage du substrat (ABVB-LBP).

Les taux des fractions et sous-fractions spécifiques obtenus dans les différents cas et opérations sont présentés dans le chapitre 5. Le catalyseur utilisé est le molybdène (Mo) sous forme d'hexacarbonyle de molybdène  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  finement dispersé.

**Dédicace:**

*À ma chère mère:*

**DIAOUDAH HAOULLAH**

*Toi qui as tant souffert pour faire de moi ce que je suis devenu aujourd'hui.*

*Chère maman, rien ne m'a manqué sur cette terre de ton vivant, mes frères aussi.*

*Le Tout Puissant ALLAH a voulu que tu ne puisses pas goûter aux fruits de mes études,  
les études que tu as financées, les études auxquelles tu as largement contribué.*

*Oh ! Chère mère, ton départ fut brutal et prématuré.*

*Depuis ton décès en septembre 1995 suite de morsure de serpent, chère mère je sens en moi un  
vide que rien ne pourra combler. Je pourrai tout trouver mais dommage, je ne trouverai pas une  
mère, une mère comme toi, une mère si courageuse, si gentille, si forte, une mère si dynamique,  
une mère très humanitaire, une mère sage et très ouverte. Chère mère, tu es sans égale, tu as fait  
des réalisations formidables, vas-y, vas-y, mais je te promets une seule chose:*

**Ton nom sera honoré «INCH-ALLAH».**

*Dia, à toi ce mémoire, le mémoire de ton fils, le fils parmi tes fils pour qui, tu as tant souffert.*

*Que le Tout Puissant garde ton âme en paix ! .*



## REMERCIEMENTS

M. Esteban CHORNET, je voudrais vous remercier de la façon dont vous avez su me guider pour me conduire à bon port d'une part, et de vos qualités personnelles d'autre part. J'ai trouvé en vous, un professeur expérimenté ayant le contrôle total de son domaine, et aussi un pédagogue parfait et un psychologue. Je ne perds pas de vue non plus, tous vos appuis dans mes diverses entreprises. Votre contribution à ma réussite fait désormais de vous, un des bâtisseurs de mon avenir. Croyez-moi, je garderais de vous, des très bonnes impressions.

M. J. Peter JONES, au moment où j'arrive au terme de mon programme de maîtrise, je voudrais de façon très sincère, formuler pour vous transmettre, mes remerciements les plus cordiaux pour vos aides dans les situations difficiles, mais aussitôt et surtout, pour les conseils académiques très précieux qui m'ont été très utiles dans mon cheminement. Je n'oublierai pas ce service rendu.

Mes remerciements vont aussi à M. Jean FRECHETTE et Henri GAUVIN, pour leur disponibilité et leur grand apport technique dans l'accomplissement des expériences. Merci à tous les autres professeurs du département à commencer par: Madame Michèle HEITZ, pour sa modeste contribution à mon arrivée au département et M. Denis GRAVELLE pour son soutien moral tout au long de mon séjour. Je remercie Madame Monique LAMONTAGNE pour sa précieuse orientation. Merci à tous les étudiants gradués pour leur excellente collaboration, merci aussi à tout le personnel de la bibliothèque pour leur service sans faille, et merci à Benoit COTÉ. Merci à mesdames Louise CHAPDELAINE, France AUCLAIR, Sylvie LEBRUN et Andrée PARADIS, pour le service de qualité exceptionnelle qu'elles offrent tous les jours aux étudiants.

Je remercie mon pays le Tchad, pour les bourses successives qu'il m'a accordées et surtout celle de la francophonie sans laquelle je ne serais pas venu étudier au Canada. J'en suis reconnaissant et la nation tchadienne méritera au moment opportun ce que je lui dois en retour comme service.

Enfin, je remercie M. Denis BANGALA, pour ses assistances et conseils qui m'ont facilité beaucoup des choses. Merci à M. Nassour WAIDOU, Tahar ABDALLAH, Zozabé ISSAYA, IVOULSOU D. et Noh ADAFFANA pour leur appui dans l'obtention de la bourse.

## TABLE DES MATIÈRES

1. INTRODUCTION .....	1
2. CARACTÉRISATION DES HUILES LOURDES ET LEURS COMPOSANTES...	6
<b>2.1 Introduction</b> .....	<b>6</b>
<b>2.2 Caractérisation des huiles lourdes</b> .....	<b>6</b>
2.2.1 Méthodes de séparation des composantes des huiles lourdes .....	7
2.2.2 Caractérisation des fractions constitutives des huiles lourdes .....	12
<b>2.3 Conclusions</b> .....	<b>22</b>
3. PROCÉDÉS DE CONVERSION DES HUILES LOURDES .....	24
<b>3.1 Introduction</b> .....	<b>24</b>
<b>3.2 Procédés de craquage thermique</b> .....	<b>25</b>
3.2.1 Principe du craquage thermique .....	25
3.2.2 Chimie du craquage thermique .....	26
<b>3.3 Procédés de cokéfaction</b> .....	<b>30</b>
3.3.1 Cokéfaction retardée (delayed coking) .....	30
3.3.2 Cokéfaction à lit fluidisé (fluid coking) .....	32
<b>3.4 Procédés de réduction de la viscosité</b> .....	<b>34</b>
3.4.1 Procédé de viscoréduction .....	35
3.4.2 Procédé d'hydroviscoréduction .....	36
<b>3.5 Procédé de craquage catalytique</b> .....	<b>38</b>
3.5.1 Principe du procédé de craquage catalytique .....	39
3.5.2 Différents modèles du procédé de craquage catalytique .....	39
3.5.3 Chimie du craquage catalytique .....	45
<b>3.6 Hydrocraquage</b> .....	<b>47</b>
3.6.1 Chimie de l'hydrocraquage .....	48
<b>3.7 Procédé d'hydrocraquage avec solvant donneur d'hydrogène</b> .....	<b>48</b>
3.7.1 Chimie de l'hydrocraquage avec solvant donneur d'hydrogène .....	49
<b>3.8 Hydrocraquage catalytique</b> .....	<b>50</b>

3.8.1 Principe de l'hydrocraquage catalytique .....	51
3.8.2 Chimie de l'hydrocraquage catalytique .....	52
<b>3.9 Généralités sur les catalyseurs .....</b>	<b>54</b>
3.9.1 Propriétés fondamentales d'un catalyseur .....	55
3.9.2 Catalyseurs conventionnels de craquage .....	
3.9.3 Catalyseurs zéolitiques de craquage .....	57
3.9.4 Catalyseurs d'hydrocraquage .....	57
<b>3.10 Conclusions .....</b>	<b>60</b>
 4. MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE .....	61
<b>4.1 Introduction .....</b>	<b>61</b>
<b>4.2 Caractérisation par voie solvatique .....</b>	<b>63</b>
4.2.1 Séparation des substrats en fractions de maltènes, d'asphaltènes et de coke .....	63
<b>4.3 Caractérisation par voie chromatographique à élution des solvants .....</b>	<b>66</b>
4.3.1 Fractionnement des maltènes par voie chromatographique à élution des solvants .....	67
4.3.2 Fractionnement des asphaltènes par voie chromatographique à élution des solvants .....	71
<b>4.4 Méthodologie expérimentale de l'hydrocraquage catalytique .....</b>	<b>73</b>
4.4.1 Étape de préparation de l'ensemble du système et de la charge .....	73
4.4.2 Étape de traitement par hydrocraquage catalytique .....	75
4.4.3 Étape de caractérisation et de quantification .....	76
<b>4.5 Conclusions .....</b>	<b>80</b>
 5. RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS .....	81
<b>5.1 Introduction .....</b>	<b>81</b>

<b>5.2 Résultats de caractérisation par voie solvatique</b>	<b>81</b>
5.2.1 Résultats de séparation de l'huile lourde ABVB-LBP en maltènes, asphaltènes et coke	81
5.2.2 Résultats de séparation du brut de Doba en maltènes, asphaltènes et coke	82
5.2.3 Résultats de séparation du brut de Sédigui en maltènes, asphaltènes et coke	83
<b>5.3..Résultats de fractionnement de maltènes et d'asphaltènes en leurs sous-fractions</b>	<b>83</b>
5.3.1 Résultats de fractionnement de maltènes et d'asphaltènes isolés de l'huile lourde	84
5.3.2 Résultats de fractionnement de maltènes isolés du brut de Doba	87
5.3.3 Résultats de fractionnement de maltènes isolés du brut de Sédigui.....	88
<b>5.4 ..Résultats de l'hydrocraquage catalytique [Mo(CO)<sub>6</sub>]</b>	<b>89</b>
5.4.1 Définition du facteur : R <sub>0</sub>	90
5.4.2 Résultats de l'hydrocraquage catalytique de l'huile lourdes à différentes sévérités.....	91
5.4.3 Résultats de l'hydrocraquage catalytique (Mo) de sous-fractions MF3 et MF3	97
5.4.4 Bilan des résultats de 2 opérations d'hydrocraquage catalytique (suivant le schéma 4.1 du chapitre 4)	99
5.4.5 Résultats obtenus dans l'hydrocraquage catalytique de l'huile lourde ABVB-LBP,avec l'introduction certaines techniques innovatrices....	101
5.4.6 Résultats de l'hydrocraquage catalytique du brut de Doba	105
5.4.7 L'application de l'hydrocraquage aux bruts lourds à transporter par pipeline	105
<b>CONCLUSIONS</b>	<b>108</b>
<b>RECOMMANDATIONS</b>	<b>109</b>

<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>111</b>
<b>ANNEXE A: Formule pour le calcul de certains paramètres .....</b>	<b>120</b>
<b>ANNEXE B: Procédés de conversion des huiles lourdes: schémas et figures .....</b>	<b>121</b>
<b>ANNEXE C: Schéma des étapes de séparation des produits de réactions ....</b>	<b>130</b>
<b>ANNEXE D: Résultats détaillés des activités de recherches .....</b>	<b>131</b>
<b>APPENDICE A: Description de l'industrie du raffinage de pétrole .....</b>	<b>145</b>

## PRÉSENTATION DE L'APPENDICE

<b>A..DESCRIPTION DE L'INDUSTRIE DU RAFFINAGE DE PÉTROLE .....</b>	<b>145</b>
<b>A.1 Introduction</b>	<b>145</b>
<b>A.2 Composition des pétroles bruts</b>	<b>146</b>
A.2.1 <u>Composés hydrocarbures</u>	146
A.2.2 Composés non hydrocarbures	149
A.2.3 Composés chimiquement mal définis	151
<b>A.3 Classification des pétroles bruts</b>	<b>153</b>
A.3.1 Pétroles bruts de type paraffinique léger	153
A.3.2 Pétroles bruts de type paraffinique	153
A.3.3 Pétroles bruts de type naphénique ou asphaltique	154
A.3.4 Pétroles bruts de type aromatique	154
A.3.5 Pétroles bruts de type mixte	154
<b>A.4 Procédés de l'industrie du raffinage des pétroles</b>	<b>154</b>
A.4.1 Procédés de séparation	154
A.4.2 Quelques exemples des procédés de conversion	156
A.4.3 Procédés d'amélioration de propriétés	158
A.4.4 Procédés de traitement: procédés de finition et de protection de l'environnement	161
A.4.5 Mélanges et ajout d'additifs	165
A.4.6 Centrale électrique et conduites des opérations de raffinage	166
A.4.7 Évolution du schéma de raffinage	169
A.4.8 <b>Conclusions ( principaux produits pétroliers et leurs emplois)</b>	<b>176</b>

## LISTE DES FIGURES

2.1 Méthode de «séparation SARA» pour la caractérisation de coupes lourdes (WAUQUIER, 1993)	10
2.2 Structure hypothétique des asphaltènes (SPEIGHT, 1981)	20
2.3 Macrostructure et caractéristiques des composés asphaltiques (YEN, 1981)	22
3.1 Mécanisme des modifications structurelles des asphaltènes (LEPAGE et coll., 1990)	29
4.1 Schéma envisagé pour la valorisation de l'huile lourde ABVB-LBP	62
4.2 Séparation du substrat (exemple: huile lourde) en maltènes, asphaltènes et coke	65
4.3 Montage de la petite colonne pour le fractionnement de maltènes	68
4.4 Montage de la grosse colonne pour le fractionnement de maltènes	68
4.5 Résumé de différentes étapes de la caractérisation du substrat en diverses familles	72
4.6 Montage du système d'hydrocraquage	79
5.1 Évolution des produits de réactions en fonction de la sévérité $\log(R_0)$	95
5.2 Évolution de sous-fractions de maltènes en fonction de la sévérité $\log(R_0)$	95
5.3 Application du procédé d'hydrocraquage utilisé sous forme 'hydroviscoréduction dans un schéma visant la réduction de la viscosité d'un brut lourd dont l'évacuation du champ production à une destination donnée est requise par pipeline.	107

## LISTE DES TABLEAUX

2.1 Analyse élémentaire des asphaltènes de différentes origines (GOURLAOUEN, 1983)	18
2.2 Teneur en métaux de différentes fractions et sous-fractions d'origines diverses (REYNOLDS, 1985)	19
4.1 Caractéristiques de fractionnement des maltènes dans les deux échelles	69
4.2 Groupes de composés identifiés suivants les longueurs d'ondes (NBIGUI, 1996)	70
4.3 Caractéristiques de fractionnement des asphaltènes dans les deux échelles	71
5.1 Taux massiques moyens de différentes fractions isolées de l'huile lourde	82
5.2 Taux massiques moyens de différentes fractions isolées du brut de Doba	82
5.3 Taux massiques moyens de différentes fractions isolées du brut de Sédigui	83
5.4 Résultats de taux massiques moyens de sous-fractions de maltènes isolées de l'huile lourde	85
5.5 Résultats de taux massiques moyens de sous-fractions d'asphaltènes isolés de l'huile lourde	86
5.6 Taux moyens de sous-fractions de maltènes isolés du brut de Doba	87
5.7 Taux massiques de sous-fractions de maltènes isolés du brut de Sédigui	88
5.8 Taux massiques de produits de l'hydrocraquage catalytiques de l'huile lourde	94
5.9 Résultats de séparation et de quantification de gaz de réactions de l'huile lourde	96
5.10 Taux de produits de l'hydrocraquage catalytique de sous-fractions MF3 et MF3	19
5.11 Bilan de résultats en taux massiques (%) des 2 opérations d'hydrocraquage	100
5.12 Résultats réalisés avec les techniques innovatrices	104
5.13 Résultats en taux massiques de l'hydrocraquage du brut de Doba	105



## 1. INTRODUCTION

Intitulée «valorisation des pétroles lourds résiduaux par hydrocraquage catalytique», l'étude vise la valorisation des résidus pétroliers de distillation en produits industriellement importants. En effet, la méthode de distillation soit atmosphérique, soit sous vide, couramment utilisée pour la production des produits pétroliers légers tels que l'essence, le gazole, le naphta etc., occasionne des résidus considérables, renfermant les fractions pétrolières les plus lourdes.

D'autres matières premières telles que les sables bitumineux et les huiles lourdes [qui sont en quantité abondante au Canada: 495 milliards de barils (WANG, 1993)] dont la distillation provoque plus des résidus lourds que les pétroles conventionnels, ont attiré l'attention des industriels, se révélant aussi une source potentielle des produits pétroliers.

Par ailleurs, face à une pression conjuguée des normes environnementales et du besoin en produits pétroliers légers, notamment en carburants qui représentent sensiblement en Amérique du Nord, 40 à 45 % de la totalité du tonnage des produits pétroliers consommés (DECROOCQ et coll., 1978), les résidus pétroliers de distillation suscitent alors un intérêt à la fois énergétique et environnemental de grande importance, quant à leur valorisation.

Une revue chronologique des traitements de valorisation que subit le fonds du baril amène à constater que certains d'entre eux sont aussi anciens que l'industrie du raffinage elle-même : il s'agit de la cokéfaction retardée (delayed coking) visant la production de coke pour électrodes, du désasphaltage par le propane pour la production du «bright stock», base d'huile lubrifiante et enfin du soufflage des résidus pour la production des bitumes (LEPAGE et coll., 1990).

Vers 1960, on a vu se développer, la viscoréduction qui, aujourd'hui a fini par envahir une grande partie des raffineries. Au fait, le craquage catalytique et l'hydrocraquage de distillats résiduels sous vide, entraînaient des problèmes de viscosité et d'écoulement. Ces procédés de craquage dont le début remonte vers 1925, visaient la conversion des fractions lourdes de distillation en carburants. La viscoréduction permettait d'ajuster la viscosité des résidus tout en produisant près de 20 % des distillats atmosphériques ce qui rend le procédé économique.

Dans les années 70, la réglementation de certains pays obligea les utilisateurs des fuels à limiter les émissions des polluants sur les sites industriels; deux solutions se présentaient, soit éliminer les composés du soufre et d'azote dans les fumées de combustion, soit réaliser un raffinage catalytique en présence d'hydrogène. Les deux solutions furent appliquées. Il s'ensuivit une vague d'unités d'hydroraffinage catalytique des résidus atmosphériques dans la plupart des cas, avec comme objectif essentiel l'hydrodésulfuration .

La crise pétrolière des années 70, donna lieu à une pénurie momentanée de pétroles bruts et à l'augmentation de coût. Cette situation provoqua le recours à d'autres formes d'énergie telles le charbon, les huiles lourdes, les sables bitumineux, etc., ce qui va contribuer la prolifération de divers procédés de conversion thermique et catalytique. De nouveaux procédés ont été envisagés pour diminuer la production des fuels (fiouls) lourds tout en augmentant la flexibilité d'approvisionnement de raffineries en pétroles bruts lourds (LEPAGE et coll.,1990).

L'élaboration de procédés de conversion de résidus de distillation est donc un domaine de recherche très actualisé. Cette tendance devrait se poursuivre dans les années à venir, à une vitesse fonction de l'évolution du prix des pétroles bruts conventionnels (LEPAGE et coll., 1990).

Les résidus pétroliers de distillation sont constitués essentiellement de maltènes et d'asphaltènes. Ces derniers renferment des macromolécules très complexes et très hétérogènes qui posent des problèmes rendant difficile leur valorisation: formation de coke, interconversion etc..

Parmi toutes les méthodes disponibles et efficaces, les procédés d'hydroviscoréduction, de cokéfaction (retardée et à lit fluidisé), et d'hydrocraquage catalytique qui seront présentés en détail au chapitre 4, semblent être des avenues très appréciées et sont les plus répandus. Au sein de ces procédés, de nombreuses recherches ont pu montrer que l'hydrocraquage catalytique, sans être le procédé idéal, est une technique à la fois efficace et environnementale pour la conversion de résidus lourds en légers.

Cette affirmation se justifie par le fait que tout en réalisant un taux de conversion appréciable, le procédé permet d'éliminer d'une part, les hétéroéléments comme le soufre, l'azote etc., dont l'émission peut être nocive pour la population, sous forme de  $H_2S$  et  $NH_3$ , et limite d'autre part, la formation de coke. Il est donc pertinent d'améliorer via la recherche les techniques d'hydrocraquage catalytique des charges lourdes résiduelles.

C'est l'objectif de la présente étude qui se centre sur un prototype de résidus de distillation: l'huile lourde résiduelle issue de la distillation sous vide des sables bitumineux d'Athabasca (Alberta) dont la dénomination connue est ABVB-LBP (Athabasca Bitumen Vacuum Bottom - LBP).

Les huiles lourdes sont des mélanges complexes d'hydrocarbures constitués d'alcanes aliphatiques et cycliques, de composés mono et di-aromatiques et ainsi que des polyaromatiques (BODUSZYNSKI, 1985). Ces huiles issues de la distillation ( $< 525\text{ }^{\circ}C$  à pression atmosphérique équivalente), présentent une teneur relativement élevée d'hétéroéléments tels que le soufre, l'azote, le fer, le nickel, le vanadium, et des composés minéraux (SPEIGHT, 1984 et BODUSZYNSKI, 1985). OVEREND et CHORNET (1990) ont considéré les huiles lourdes comme des systèmes complexes dont la constante cinétique de la réaction (premier ordre) dépend du temps. ANTHONY et coll. (1976), de leur côté, ont considéré que la conversion de ces systèmes suit une loi cinétique où l'énergie d'activation (E) se trouve sous la forme d'une distribution continue. Les huiles lourdes, dû à leur hétérogénéité sont souvent considérées de moindre qualité et donc ont une valeur commerciale limitée (BELINKO et coll., 1988).

La mise en valeur de ces huiles lourdes résiduelles nécessite leur fractionnement soit par distillation, soit par solubilité. La dernière méthode a fait l'objet de plusieurs travaux qui ont permis de séparer les huiles lourdes en maltènes, asphaltènes et coke (McKAY et coll., 1981; FUHR et coll., 1985; REYNOLDS, 1985; TEKEGAMI et coll., 1980).

La technique de séparation par solubilité la plus utilisée, particulièrement pour la caractérisation, est celle connue sous le nom de «Séparation SARA». Cette méthode est basée sur la solubilité dans un nombre des solvants à polarité différente. Elle permet de séparer l'huile lourde en trois constituants essentiels: le coke, les asphaltènes et les maltènes.

Ces derniers sont définis comme étant la fraction soluble dans le pentane, l'hexane, ou l'heptane. Les asphaltènes par contre, sont définis comme étant la fraction insoluble dans les paraffines légères ci-dessus citées, mais plutôt soluble dans le benzène ou le toluène. Les composés non solubles dans l'un ou l'autre de ces deux types de solvants constituent le coke, formé de produits organiques fortement condensés.

La caractérisation par différentes méthodes de principaux constituants de l'huile lourde a conduit à fractionner ceux-ci en plusieurs sous composés. Ainsi, les travaux de SELUCKY et coll. (1977), PAYZANT et coll. (1985), ALI et coll. (1989) ont montré que les maltènes pouvaient être séparés en saturés, mono et di-aromatiques, polyaromatiques, résines et composés polaires. Les asphaltènes ont été séparés en sous-fractions constituées d'hydrocarbures lourds et d'aromatiques polaires.

D'autres méthodes comme le traitement thermique ont fait l'objet d'investigation concernant la valorisation des bitumes et huiles lourdes. Cette approche visait l'augmentation de la production des fractions légères industriellement rentables. Toutefois, de par la haute teneur en asphaltènes, soufre et métaux des bitumes et huiles lourdes, il résulte de ces procédés thermiques, des réactions de craquage conduisant à une formation accrue de coke. Cela va une fois de plus privilégier la valorisation de ces matières via le procédé d'hydrocraquage catalytique qui sera un apport essentiel dans la production des produits légers. L'hydrocraquage catalytique agirait comme un catalyseur dans le but d'accroître la production d'hydrocarbures liquides tout en réduisant la formation de coke. Le développement de l'hydrocraquage comme moyen de valoriser ces matières devient donc une opportunité.

Les objectifs de cette recherche sont:

- 1) Déterminer de nouvelles stratégies de dépolymérisation thermique, par voie catalytique, de macromolécules complexes et constitutives des asphaltènes et des maltènes, pouvant conduire à une conversion maximale de résidus pétroliers de distillation, en produits légers valorisables
- 2) Déterminer s'il est préférable ou non d'effectuer un prétraitement d'hydrogénation catalytique du substrat préalablement à l'opération de dépolymérisation.

- 3) Chercher à comprendre la réactivité spécifique des fractions et sous-fractions constitutives ainsi que leur comportement physico-chimique par rapport à la sévérité du traitement.
- 4) Déterminer, lesquelles de fractions et sous-fractions sont responsables de la formation des produits indésirables (coke et gaz) et lesquelles se convertissent préférentiellement en légers.

Les activités de recherches ont visé dans un premier temps, la caractérisation par solubilité qui a permis de séparer l'huile lourde résiduaire ABVB-LBP, ainsi que les bruts du Tchad en trois fractions principales: fractions de matènes, d'asphaltènes et de coke. La deuxième partie de nos travaux s'est portée sur la caractérisation par chromatographie séquentielle à élution de solvants. Cette caractérisation a conduit à la séparation de deux fractions essentielles à savoir les fractions de maltènes et d'asphaltènes en quatre sous fractions chacune. En troisième position, l'attention a été accordée à la détermination de nouvelles stratégies de visant la valorisation de résidus pétroliers de distillation via hydrocraquage catalytique. L'investigation et l'incorporation de certaines techniques (par exemple le passage aux ultrasons) au processus de prétraitement ont conduit à une forte conversion de l'huile lourde résiduaire en produits légers d'intérêt industriel.

Nous avons élaboré un schéma intégrant le procédé d'hydrocraquage, pouvant être utilisé pour réduire la viscosité d'un brut lourd dont l'évacuation par pipeline est requise.

La méthodologie est centrée sur des travaux en autoclave et sur des caractérisations analytiques par voies solvatique et chromatographique. Ces travaux poursuivent la direction de recherche en cours au sein du Groupe de Recherches sur les Technologies et Procédés de Conversion (GRTPC).

La thèse de Taïbi NBIGUI, le mémoire de Pierre ANDREDOU et bien d'autres ouvrages, ont servi de base à nos travaux.

Pour avoir un taux appréciable en produits légers recherchés: sous-fractions de saturés (MF1) et de mono et di-aromatiques (MF2), nous avons développé des critères dont la température (380-460 °C), temps (15 - 60 min), le ratio: débit d'H<sub>2</sub>/ charge à traiter (0.13 L<sub>STP</sub>/g.min - 0.2 L<sub>STP</sub>/g.min), la vitesse spatiale (MHSV) de la charge (1200 h<sup>-1</sup> - 3000 h<sup>-1</sup>), et la pression d'H<sub>2</sub> (13.8 MPa). Les calculs de MHSV, du ratio: débit d'H<sub>2</sub> /charge etc sont exposés dans l'annexe A.

## **2. CARACTÉRISATION DES HUILES LOURDES ET LEURS COMPOSANTES**

### **2.1 Introduction**

Selon SPEIGHT (1984), les huiles lourdes sont des composés résiduels non volatils provenant des sables bitumineux ou des pétroles après distillation atmosphérique ou sous vide. Ces résidus ont de hautes densités[  $d_4^{15} = 1.012$  (WANG, 1993)] et de températures d'ébullition élevées (525 °C à 538 °C) d'où leur appellation de produits lourds comparativement aux distillats de masses volumiques et températures d'ébullition faibles, que l'on désigne par les termes produits légers (BODUSZYNSKI, 1985).

Les huiles lourdes sont constituées de deux groupes de composés majeurs: les composés hydrocarbures et les composés non hydrocarbures (BODUSZYNSKI, 1985). Les travaux de SPEIGHT (1984), montrent que les composés non hydrocarbures présentent généralement des hétéroéléments (soufre, azote) et métaux (Ni, V, Fer etc.). D'après BODUSZYNSKI (1985), les composés hydrocarbures renferment les composés saturés incluant les alcanes aliphatiques (paraffines), les cycloalcanes (naphtènes) et les composés aromatiques tels que les mono, di et poly-aromatiques suivant le nombre des cycles aromatiques que comporte le composé. Outre les hétéroéléments, les composés non hydrocarbures renferment aussi des groupements ayant des fonctions polaires: COOH, OH, NH, C=O.

### **2.2 Caractérisation des huiles lourdes**

Les bitumes résiduels des huiles lourdes sont des substances complexes. L'analyse élémentaire des huiles lourdes donne approximativement  $84 \pm 2$  % de carbone,  $12 \pm 2$  % d'hydrogène,  $3 \pm 2$  % de soufre et  $1 \pm 0.5$  % d'oxygène (SPEIGHT, 1984).

D'une façon générale, les huiles lourdes sont constituées de maltènes (solubles dans le toluène et le n-pentane) et d'asphaltènes (solubles dans le toluène, mais insolubles dans le n-pentane). Ces derniers causent des problèmes lors de traitement thermique de valorisation: formation de coke, désactivation des catalyseurs etc.

Les maltènes sont majoritairement constitués des résines qui sont formées par la condensation des anneaux aromatiques substitués par de courtes chaînes aliphatiques et contenant des hétéroéléments en faible proportion. La masse moléculaire de résines se situe entre 1000 et 2000. Les maltènes renferment également mais en faible proportion, des paraffines (normales, iso-paraffines, paraffines branchées), des aromatiques (mono, di, et poly-aromatiques).

Les asphaltènes sont formés par condensation des noyaux aromatiques associés à des quantités significatives des hétéroéléments (azote, oxygène). Il y a approximativement six à dix hétéroéléments pour 100 atomes de carbone. Ce sont des solides noirs, brillants, dont la masse moléculaire peut varier de 1000 à 100 000 (WAUQUIER et coll., 1994).

En fait, les huiles lourdes se caractérisent par leurs viscosités et leurs points d'ébullition élevés, mais aussi par leur teneur élevée en métaux et hétéroatomes, et enfin par un haut ratio C/H.

#### 2.2.1 Méthodes de séparation des composantes des huiles lourdes

Les huiles lourdes sont des mélanges complexes dont la caractérisation nécessite une séparation en composantes plus ou moins simples. Ces composantes peuvent être séparées les unes des autres, soit par distillation, soit par solubilité dans des solvants de polarité différente.

De nombreux travaux de recherches ont contribué à développer plusieurs méthodes de séparation des huiles lourdes, en vue de rendre leur caractérisation possible, pour envisager leur ultérieurement leur conversion en produits légers via différents procédés.

##### 1) Méthodes de séparation par distillation

La séparation par distillation est basée sur le degré de volatilité des composantes. La distillation peut être atmosphérique (ASTM D-86) ou sous vide (ASTM D-1160) (KISER, 1982). Elle permet d'obtenir la distribution des charges en coupes pétrolières telles que l'essence ( $-1-180^{\circ}\text{C}$ ), le naphta ( $135-205^{\circ}\text{C}$ ), le gas-oil léger ( $205-315^{\circ}\text{C}$ ) le gas-oil lourd ( $315-425^{\circ}\text{C}$ ), et les résidus

atmosphériques (425-600 °C) ou sous vide (> 600 °C). Ces méthodes permettent ainsi de déterminer la portion volatile dans la charge ou dans les fuels synthétiques (SPEIGHT, 1991).

L'application de la méthode de distillation par McKAY et coll. (1981a, 1981b et 1981c), leur a permis de séparer les huiles lourdes en différentes composantes.

Généralement, la partie volatile, donc plus légère, est séparée du reste à une température de distillation variant entre 525 et 538 °C; la partie résiduaire constitue alors 40 à 50 % de la masse de l'huile initiale et ne peut être fractionnée par distillation (REYNOLDS, 1985). Après avoir déduit huit coupes pétrolières à partir de l'analyse de courbes de distribution de températures d'ébullition, BODUSZYNSKI (1985) a confirmé que la teneur en hétéroatomes augmente de la fraction la plus légère, à la plus lourde. Par ailleurs, MONDRAGON et coll. (1984), ont déduit cinq fractions pétrolières à partir de leurs courbes de distillation avec des taux comparables à ceux de la méthode ASTM: kérosène (128-228 °C), gas-oil léger (178-298 °C), gas-oil moyen (200-360 °C), gas-oil sous vide (268-565 °C), gas-oil sous vide lourd (205-604 °C).

## 2) Méthode de séparation par solubilité

La méthode de séparation par solubilité est basée sur la solubilité des composés dans un nombre de solvants à polarité différente. Elle donne des informations générales sur la nature chimique en les séparant en plusieurs fractions. Bien qu'il soit généralement reconnu que les huiles lourdes sont composées de deux principaux constituants: les maltènes et les asphaltènes (TAKEGAMI et coll., 1980), des recherches ont montré en outre que les asphaltènes sont habituellement précurseurs de la formation d'un troisième composé, le coke (SPEIGHT, 1984). Jusqu'à ce qu'un effort scientifique de définition en terme de structure moléculaire ait été réalisé, une définition proprement dite des asphaltènes est basée sur les propriétés de solubilité (SPEIGHT, 1979).

Les asphaltènes sont solubles dans les aromatiques légers tels que le benzène ou le toluène et précipités par contre, par les paraffines légères comme le pentane, l'hexane, l'heptane etc. qui solubilisent les maltènes. Suivant le solvant utilisé pour la séparation, les asphaltènes sont définis soit par pentane-asphaltènes, soit par hexane-asphaltènes, heptane-asphaltènes (SPEIGHT, 1984). Ils sont des composés chimiquement mal définis (WAUQUIER, coll., 1994).



La séparation par chromatographie séquentielle sur gel à élution des solvants des fractions essentielles des huiles lourdes (asphaltènes et maltènes), aboutit à une diversité des sous fractions, par rapport à la séparation par solubilité classique. Le principe de fractionnement est basé sur l'affinité chimique entre les sous-fractions constitutives, le solvant et le support chromatographique. Il sera détaillé dans le chapitre 4.

Deux méthodes de séparation par solubilité sont les plus suivies dans la bibliographie: il s'agit de la méthode D<sub>2007</sub> modifiée et la méthode ASTM D<sub>2007-80</sub> connue sous le nom de «la séparation SARA». Dans les deux cas, les asphaltènes sont obtenus comme étant les constituants solubles dans le toluène et insolubles dans le pentane. La partie soluble dans le pentane (maltènes ou pétrolènes) est fractionnée par élution séquentielle des solvants, en trois sous fractions distinctes: sous fractions de saturés, aromatiques et résines.

La méthode d'analyse dite «séparation SARA» qui sépare les coupes lourdes (résidus atmosphériques ou sous vide) en Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes, est couramment utilisée dans un but double:

- la connaissance de quantités pondérales de ces quatre classes de composés, qui est en soi un renseignement précieux pour les raffineurs;
- la préparation des fractions pouvant être soumises à une analyse ultérieure: spectrométrie de masse pour les sous fractions vaporisables, RMN du proton ou du carbone pour l'ensemble.

La «séparation SARA» se pratique en plusieurs étapes: la chromatographie liquide ou à élution de solvant est précédée d'une précipitation des asphaltènes , puis les maltènes sont chromatographiés. Compte tenu de leur caractère chimique très différent, la séparation en hydrocarbures saturés et aromatiques ne pose guère de problème, contrairement à la séparation entre hydrocarbures aromatiques et résines. Les résines sont elles-mêmes des aromatiques et se distinguent plutôt par leur contenu élevé en hétéroéléments, ce qui justifie les expressions anglo-saxonnes de "polar compounds" ou "N, S, O compounds" également utilisées pour désigner les résines. Il en résulte qu'il n'y a pas des coupures franches dans le chromatogramme entre les aromatiques et résines. Le rendement de chacune de deux sous fractions dépend de leur volume de rétention, lequel dépend de l'absorbant choisi et la force éluante des solvants. Ne faisant pas

l'objet de normes précises, il s'ensuit une grande diversité de comparaisons hasardeuses entre laboratoires (WAUQUIER et coll., 1994). Néanmoins, les analyses par la méthode «SARA» sont très pratiquées pour caractériser les coupes lourdes ou pour le suivi de leur conversion.

De fait, les asphaltènes étant isolés par précipitation, une séparation des saturés, des aromatiques, et des résines peut être pratiquée sur une colonne mixte de silice suivie d'alumine. Les hydrocarbures saturés sont élués à l'heptane, les hydrocarbures aromatiques par un mélange 2:1 en volume de n-pentane et de toluène, ensuite les résines par un mélange 1:1:1 de dichlorométhane, toluène et méthanol. La figure 2.1 présente la méthode de «séparation SARA»

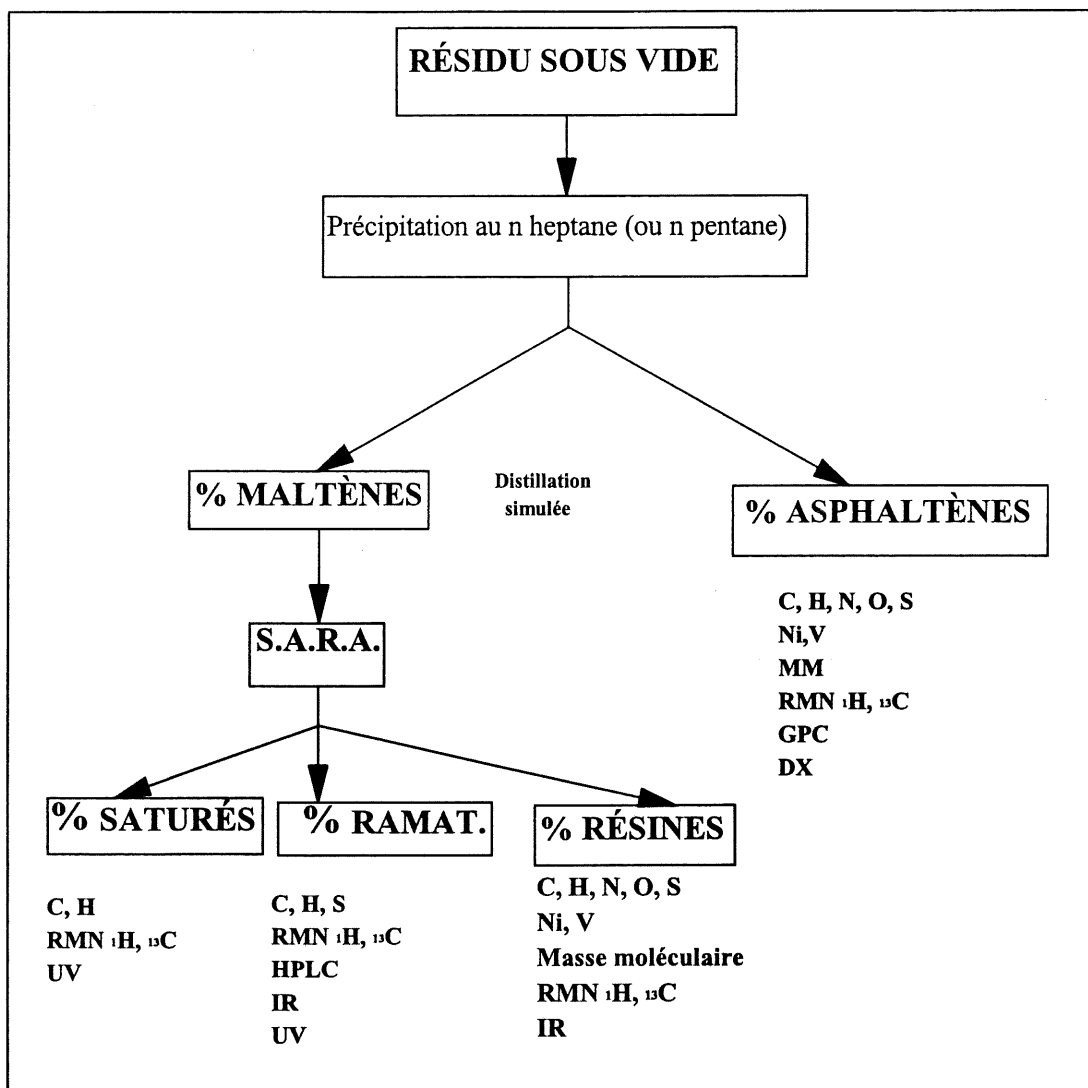


Figure 2.1: Méthode de «séparation SARA» pour la caractérisation de coupes lourdes (WAUQUIER et coll., 1994), p.45.

Les deux méthodes de séparation de base citées ci-haut ont été modifiées par plusieurs auteurs suivant le besoin. MOSHOPEDIS et coll. (1981), ont modifié la méthode «SARA» pour obtenir trois fractions suivantes: asphaltènes, huiles et résines. BUKKA et coll.(1994), ont modifié la méthode «SARA» pour séparer le bitume d'Athabasca en saturés, en aromatiques I, II, III, en résines I, II, et en asphaltènes. Les taux massiques respectifs obtenus sont: 34.6 %, 21.9 %, 3.1 %, 1.7 %, 24.7 %, 0.7 et 15.0 % de la charge. KIRCHER (1991), a utilisé la méthode ASTM pour séparer l'huile lourde MAYA en saturés (19.14 %), aromatiques (34.5 %), polaires (27.1 %), et asphaltènes (18.0 %). Les poids moléculaires ainsi que leurs teneurs en métaux et en carbone aromatique augmentent significativement de saturés aux asphaltènes. BODUSZINSKI et coll. (1977), quant à eux, séparaient les asphaltènes en deux groupes: asphaltènes acides et asphaltènes basiques. Le groupe acide est fractionné sur colonne chromatographique à base d'échangeurs d'ions en quatre sous fractions; le groupe basique est aussi séparé en quatre sous fractions, mais sur une colonne chromatographique à échangeurs de cations. L'élimination des fractions acido-basiques des asphaltènes réduit leur poids moléculaire de (3300 à 1865 Daltons) et leur nombre d'anneaux moyen (de 11 à 7). JACOBS et coll.(1983) ont fractionné les asphaltènes en dix sous fractions par chromatographie séquentielle à élution des solvants à polarité croissante. Deux types des molécules d'asphaltènes ont été mis en évidence: molécules à fonctionnalité et à teneur en hétéroatomes basses, et molécules à fonctionnalité et à teneur en hétéroatomes élevée. ANDREDOU(1993) a séparé l'huile lourde ABVB-81 en coke (0.4 %), asphaltènes (37.4 %) et maltènes (62.2 %). NBIGUI (1996) a séparé la même huile ABVB-81 en coke (0.9), asphaltènes (38.0 %), et maltènes (61.1 %). Les mêmes fractions ont été obtenues avec la séparation de l'huile lourde ABVB-LBP-4-1, mais dans des proportions différentes: coke (0.8 %), asphaltènes (30.0 %) et maltènes (69.1 %) (NBIGUI, 1996).

### 3) Autres méthodes de séparation

D'autres méthodes d'analyse structurale et de séparation ont été rencontrées dans la littérature. TAKEGAMI et coll.(1980) ont identifié dans l'huile lourde deux parties majeures: maltènes et asphaltènes par la technique de  $^{13}\text{C}$  (RMN). Cette technique d'analyse structurale a démontré l'existence d'une longue chaîne paraffinique dans la structure des résidus.

La technique de séparation par chromatographie sur couche mince et en phase gazeuse avec un détecteur à ionisation de flamme (TLC/FID) a été utilisée par plusieurs auteurs pour fractionner l'huile lourde en différents composés tels que les saturés, les aromatiques et les polaires A et B (FUHR et coll., 1985). Les polaires A ainsi définis, présentent une teneur élevée en soufre, azote, et oxygène. Leur poids moléculaire est très élevé, en comparaison avec celui des fractions aromatiques. Quant aux polaires B, ils contiennent les mêmes proportions de soufre, d'azote et d'oxygène que les polaires A, mais de plus, ils renferment des phénols et des acides carboxyliques. Leur poids moléculaire est en moyenne, plus grand que ceux des polaires A. Les asphaltènes précipités avec le n-pentane sont constitués de 79.0 % de polaires B, 20.0 % de polaires A, et 1 % d'aromatiques (FUHR et coll., 1985). Les auteurs: SELUCKY et coll.(1992), EDSTROM et coll. (1967), ALTGELT et coll. (1970), BOMBAUGH et coll. (1968), POIRIER et coll. (1984), BONONI et coll.(1984), PHILIP et coll.(1982) ont utilisé la méthode de séparation connue comme perméation sur gel perméable (GPC) avec des détecteurs U.V. ou I.R. ALTGELT et coll. (1970) ont confirmé que les asphaltènes de poids moléculaires différents ont des structures différentes: les asphaltènes de poids moléculaires élevés présentent des systèmes ayant plus d'anneaux compacts dans la partie aromatique, mais moins dans la partie naphthénique.

## 2.2.2 Caractérisation des fractions constitutives des huiles lourdes

Les huiles lourdes sont caractérisées par des propriétés macroscopiques et microscopiques. Macroscopiquement, elles sont constituées par trois familles distinctes: maltènes, asphaltènes, et coke. Au niveau moléculaire, les asphaltènes sont formés par des molécules polyaromatiques attachées à des chaînes alkyles. La plupart des molécules d'asphaltènes sont regroupées en micelles entourées ou immergées dans la phase des maltènes. Les maltènes sont constitués par les hydrocarbures saturés libres, les mono et di-aromatiques, et les résines. Le niveau d'organisation des constituants dans les huiles lourdes, peut être comparé à l'arrangement des microcrystallites. L'organisation microstructurale, pour des raisons thermodynamiques, forme des agrégats dans lesquels plusieurs microcrystallites s'organisent ensemble, entourées ou associées avec les maltènes pour former les macrostructures: les micelles d'asphaltènes (NBIGUI, 1996).

## 1) Nature et structure des maltènes

Les maltènes constituent la fraction des huiles lourdes soluble dans le n-pentane, l'hexane et l'heptane. C'est une famille de masse ou poids moléculaire variant entre 290 et 5830, et est constituée principalement de l'huile et des résines (KOTLYAR et coll., 1991). La sous fraction d'huile est constituée des saturés et d'aromatiques (mono, di et poly-aromatiques) (ALI et coll., 1989). BODUSZYNSKI et coll. (1977) ont rapporté que les fractions acides et basiques obtenues par séparation sur colonnes chromatographiques à échangeurs d'ions constituent la famille de résines. SPEIGHT (1979) et MOSHOPEDIS et coll. (1971), (1976) dans BODUSZYNSKI et coll. (1977) ont démontré l'existence d'une similarité entre les structures des résines et des asphaltènes. Après avoir caractérisé les maltènes du bitume d'Athabasca (Alberta) SELUCKY et coll. (1977) ont rapporté que ces résines contiennent 20.2 à 21.4 % de saturés, 8.8 à 9.9 % de mono-aromatiques, 4.2 à 4.5 % de di-aromatiques, 48.8 à 49.2 % de poly-aromatiques et de polaires. De leur côté, STRAUSZ et coll. (1978) ont rapporté les compositions respectives des maltènes extraits des bitumes d'Athabasca et Cold Lake comme étant: 15.20 et 13.69 % en acides, 6.38 et 6.50 % en bases, 1.15 et 1.35 % en composés neutres, 21.30 et 18.30 % en saturés, 8.3 et 8.1 % en mono-aromatiques, 3.60 et 3.80 % en di-aromatiques, 24.35 et 23.8 % en polaires. Les constituants saturés polycycliques constituent environ 90 % de la sous fraction des saturés. Les mono-aromatiques regroupent les alkylbenzènes, les naphthènebenzènes et les dinaphthènebenzènes. Les di-aromatiques contiennent plutôt les naphthalènes, les acénaphthènes, les dibenzofuranes et les fluorènes (SELUCKY et coll., 1977).

### a) La sous fraction des saturés

La formule générale des saturés est définie par  $C_nH_{2n+z}$  où,  $n$  est le nombre de carbone, et  $z$  le déficit d'hydrogène. La valeur de  $z$  varie de 2 à -10. Pour un n-alcane  $z = 2$ , pour un saturé monocyclique  $z = 0$ , dicyclique  $z = -2$ , tricyclique  $z = -4$  etc. (PAYZANT et coll., 1985). La sous fraction des saturés est dépourvue d'hétéroatomes. On n'y trouve presque pas de soufre, ni d'azote (REYNOLDS, 1987). Les chaînes droites de paraffines et les isoprénoides, phytanes et pristanes, s'y présentent en faible quantité (SELUCKY et coll., 1977).

La sous fraction des saturés renferme principalement les hydrocarbures constitués de un à six anneaux (PAYZANT et coll., 1985). Les alcanes penta et tétracycliques représentent 34 % du total des composés et ont une distribution des atomes de carbone aux environs de  $C_{29}$  - $C_{30}$ . Les composés mono, di et tri-cycliques constituent près de 64 % et sont distribués entre  $C_{15}$  et  $C_{19}$ . Dans l'ensemble, les composés saturés couvrent une gamme allant de  $C_6$  à  $C_{35}$  (PAYZANT et coll., 1985).

#### b) La sous fraction des aromatiques

Comme les saturés, la formule générale des aromatiques est donnée par  $C_nH_{2n+z}$ . Mais pour les aromatiques,  $n$  varie de 6 à 35, et  $z$  de -6 à -22. Les aromatiques sont abondants dans les huiles lourdes ainsi que les bitumes et fuels synthétiques (POIRIER et coll., 1984). Ils représentent environ 64 % des maltènes (PAYZANT et coll., 1985). Les aromatiques se composent de plusieurs sous fractions: sous fractions de mono, di, tri et poly-aromatiques. La sous fraction de di-aromatiques est essentiellement dominée par les alkylnaphtalènes et les alkyltétrahydrophénanthrènes. Celle de tri-aromatiques est dominée par la présence des alkylfluorènes et alkylphénanthrènes. Quant à la sous fraction des poly-aromatiques, elle est dominée par les alkylpyrènes et les alkylchrysènes (GRIZZLE et coll., 1986). Selon PETRAKIS et coll. (1983), la sous fraction des aromatiques est dominante dans l'huile lourde (94 %) et dans les distillats lourds (69 %). L'analyse par spectrométrie de masse leur a permis d'affirmer qu'elle est composée essentiellement des composés de 3 à 4 anneaux et que ceux à 5 anneaux sont peu nombreux. CHMIELOWIEC et coll. (1980) ont séparé les maltènes isolés des résidus atmosphériques en cinq sous fractions: saturés, mono, di, poly-aromatiques et polaires. L'analyse de la sous fraction des polyaromatiques par indice de réfraction, la détection U.V., la chromatographie gazeuse, la spectrométrie de masse, la  $^{13}C$  RMN et la spectrophotométrie, donne les résultats suivants: composés à 3 anneaux 48 à 49 %, composés à 4 anneaux 23 à 25 % et ceux à 5 anneaux et plus 15 à 19 %. POIRIER et coll. (1984) ont démontré l'accumulation du soufre dans les composés thiophéniques et l'absence de l'azote dans les composés polyaromatiques. De leur côté, PAYZANT et coll. (1985) ont affirmé que les sous fractions aromatiques des maltènes sont non polaires et ont une faible concentration d'oxygène et d'azote;

le rapport C/H y est élevé. On n'y trouve pas de structures à chaîne droite et la plupart des molécules contiennent au moins un anneau saturé.

### c) La sous fraction des polaires

La sous fraction des polaires est essentiellement formée de composés contenant un taux élevé en hétéroéléments: soufre, azote, oxygène (REYNOLDS, 1985). La sous fraction des polaires de l'huile lourde d'Athabasca contient six groupes chimiques essentiels: carbozoles, fluorénones, fluorénols, acides carboxyliques, sulfures et sulfoxydes. Les carbozoles constituent les composés azotés neutres des séries:  $C_nH_{2n-15}N$ ,  $C_nH_{2n-17}N$ ,  $C_nH_{2n-21}N$ ; les fluorénones se présentent sous la forme  $C_nH_{2n-18}O$ , et sont moins abondants que les autres groupes; les fluorénols sont des alcools tertiaires de formule chimique  $C_nH_{2n-16}O$ , possédant une chaîne latérale de n-alkyles sur le carbone qui porte le groupement OH. Les acides carboxyliques forment le groupe le plus abondant dans la sous fraction des polaires. Ils sont constitués de composés de 5 à 6 anneaux cycliques saturés (série d'acides terpénoides tricycliques de  $C_{20}$ - $C_{26}$ ). Les sulfoxydes sont des composés à anneaux cycliques incluant la fonction sulfoxyde. La formule générale de ce groupe est  $C_nH_{2n+z}SO$  où, n varie entre 10 et 40, et z entre 0 et - 6 (PAYZANT et coll., 1985).

### 2) Nature et structure des asphaltènes

Les asphaltènes représentent une fraction importante des huiles lourdes. Ils sont des structures amorphes de couleur brun-foncé à noire qui apparaissent comme étant un solide friable plus ou moins brillant (HASAN et coll., 1988). Ce composé amorphe sans structure bien définie constitue la fraction polaire colloïdale des huiles lourdes, insoluble dans les paraffines légères: pentane, hexane et heptane (RAO et coll., 1986). Les asphaltènes sont généralement considérés comme un sous-produit des huiles lourdes. En fait, ils entravent la valorisation des produits lourds par la formation de coke et l'inhibition de l'action catalytique dans les réacteurs (ALI et coll., 1988). Du fait de leur poids moléculaire très élevé, ils affectent la densité et la viscosité des huiles lourdes (SCHULTZ et coll., 1980).

Une étude sur la nature colloïdale des pétroles bruts par ultracentrifugation a conclu que les asphaltènes précipités contiennent une partie des maltènes et vice versa; elle a confirmé aussi la similarité entre les asphaltènes et les résines (WEEKS et coll., 1979 dans JACOBS et coll., 1983). Dans les mêmes conditions expérimentales, la précipitation des asphaltènes des huiles lourdes varie d'un solvant à un autre. Les travaux de ALI et coll. (1981) ont démontré qu'à la température de la pièce, en présence d'un agitateur pendant trois heures, le pentane, l'hexane et l'heptane, utilisés comme solvants, précipitaient respectivement 17.5 %, 12.4 % et 11.8 % de l'huile lourde sur laquelle l'essai a été pratiqué. D'autres études viennent appuyer cette observation par des résultats qui montrent que la teneur en asphaltènes passe de 10 % avec l'heptane, à 19 % avec le pentane (GOURLAOUEN, 1984).

C'est donc dire que le taux ainsi que la nature des asphaltènes précipités des huiles lourdes dépendent de la nature et de quantités des n-alcanes utilisés comme solvants. En général, la quantité des asphaltènes précipités décroît avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone des solvants.

De ce fait, la normalisation des méthodes de précipitation des asphaltènes fait référence au type de solvant utilisé. La norme française AFNOR T60-115 (équivalente à la norme britannique IP143.59 et à la norme allemande DIN51.595) utilise l'heptane pour précipiter les asphaltènes (GOURLAOUEN, 1984); tandis que la norme américaine ASTM D893-69 utilise le n-pentane.

Les asphaltènes représentent aussi la fraction la plus polaire des huiles lourdes. Des interactions polaires telles que celles entre les fonctionnalités acide-bases sont impliquées dans la formation des agrégats des molécules d'asphaltènes pour constituer des oligomères de très haut poids moléculaire (MARUSKA et coll., 1987). Ces oligomères s'associent et forment un complexe qui affecte la mobilité locale et par conséquent favorise la croissance de la viscosité (SCHULTZ et coll., 1980; MARUSKA et coll., 1987). Les huiles lourdes vont être plus ou moins visqueuses, selon que leur concentration en asphaltènes est plus ou moins importante (SPEIGHT, 1984). Les asphaltènes sont définis comme étant des noyaux d'aromatiques condensés, associés avec des quantités significatives des hétéroatomes tels que le soufre, l'azote, l'oxygène à raison de 6 à 10 hétéroatomes pour 100 atomes de carbone (SPEIGHT, 1975) dans (NBIGUI, 1996).



### a) Fractionnement des asphaltènes

Dans le but de valoriser les bitumes et les huiles asphaltiques en produits utiles, des efforts considérables sont employés pour déterminer la structure de groupes fonctionnels responsables de la formation de coke et de la désactivation des catalyseurs. Pour ce faire, la fraction d'asphaltènes est fractionnée pour fin de caractérisation.

STERNBERG et coll. (1975), BROWN et coll. (1977) et BODZEK et coll. (1977), (1979) dans STEEDMAN (1985) ont utilisé la chromatographie sur couche mince (TLC) pour caractériser qualitativement les groupes fonctionnels dans les asphaltènes. MAEKAWA et coll. (1983) ont complété cette méthode (TLC) par la détection à ionisation de la flamme et, ont estimé quantitativement les composés spécifiques des asphaltènes issus des charbons. Le fractionnement des asphaltènes sur colonne a été suivi dans plusieurs laboratoires: FARCASIU et coll. (1977), (1979) ont développé une technique séquentielle à élution des solvants dans une colonne de gel de silice. JACOBS et coll. (1983) ont séparé les asphaltènes en 10 sous fractions par chromatographie séquentielle à élution des solvants à polarité croissante. ANDREDOU (1993) et N'BIGUI (1996) ont séparé par chromatographie séquentielle à élution des solvants sur gel de silice, les asphaltènes en quatre sous fractions à polarité croissante. BENSON et coll. (1980) dans STEEDMAN (1985) ont mis au point une méthode simple et rapide de fractionnement des asphaltènes sur gel de silice et sur résines échangeurs d'ions.

La technique HPLC est utilisée dans la séparation des asphaltènes suivant la polarité des sous fractions qui sont caractérisées par la détection U.V. combinée à la fluorescence laser et la fluorométrie à photon (SEPANIAK et coll., 1981 dans STEEDMAN, 1985).

### b) Composition des asphaltènes

Selon le rapport de SPEIGHT et coll. (1981), la composition des asphaltènes de différentes origines, précipités par le pentane est de:  $82 \pm 3$  % de carbone,  $8.1 \pm 0.7$  % d'hydrogène. Ces valeurs correspondent à un rapport atomique H/C de  $1.15 \pm 0.05$ . La teneur en oxygène varie de 0.3 à 4.9 %, et le rapport atomique O/C varie de 0.003 à 0.045. Le soufre varie de 0.3 à 10.3 %

entraînant un rapport S/C qui s'étale de 0.001 à 0.049. Le tableau 2.1 présente les résultats de l'analyse élémentaire des asphaltènes de différentes origines.

TABLEAU 2.1: Analyse élémentaire des asphaltènes de différentes origines

Origine	Composition élémentaire (en poids)					Rapports atomiques			
	C	H	N	O	S	H/C	N/C	O/C	S/C
Canada	84.9	8.9	1.4	3.7	1.3	1.23	0.014	0.033	0.006
États-Unis	84.5	7.4	0.8	1.7	5.6	1.05	0.008	0.015	0.025
<i>Moyen-Orient</i>									
Iran	83.7	7.8	1.7	1.0	5.8	1.19	0.017	0.009	0.026
Irak	80.6	7.7	0.8	0.3	9.7	1.15	0.009	0.003	0.045
Koweït	82.2	8.0	1.7	0.6	7.6	1.17	0.017	0.005	0.035
<i>Venezuela</i>									
Languillas	84.2	7.9	2.0	1.6	4.5	1.13	0.020	0.014	0.020
Boscan	81.2	7.9	2.0	2.0	6.9	1.17	0.021	0.018	0.032

Source: GOURLAOUEN (1984). p.7.

On note d'après d'autres études que les rapports atomiques N/C, S/C et O/C des asphaltènes croissent avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone des solvants utilisés comme précipitants, alors que le rapport H/C décroît. Ce qui traduit le degré d'aromaticité des asphaltènes (ALI et coll., 1988). On note aussi que les asphaltènes constituent la fraction des huiles lourdes renfermant une haute teneur en métaux tel que le fer, le nickel et le vanadium, à des concentrations variables. La très haute teneur des asphaltènes en métaux et en hétéroatomes, constitue l'une des sources des problèmes rencontrés en raffinage. En fait, ce facteur est responsable de la désactivation des catalyseurs et contribue très largement à la formation de coke (SPEIGHT, 1981; DOLBEAR et coll., 1988). Le tableau 2.2 ci-après, présente des données sur la teneur (ppm) en métaux des différentes fractions et sous fractions des huiles lourdes, d'origines diverses.

**TABLEAU 2.2:** Teneur en métaux de différentes fractions et sous fractions d'origines diverses

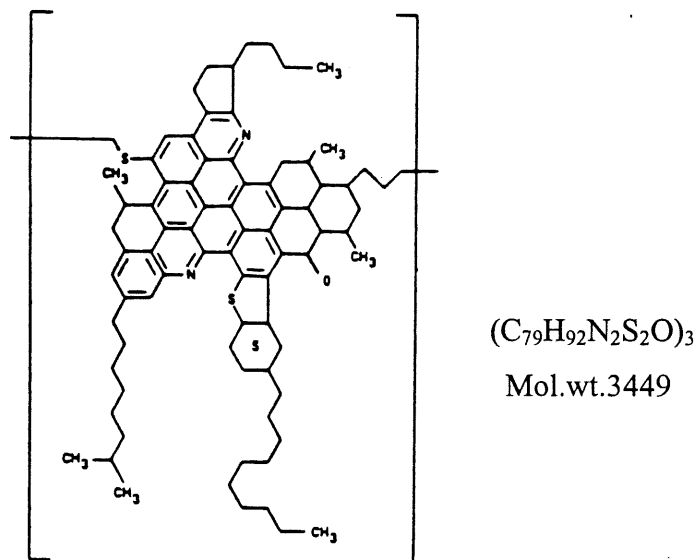
Origine	Métal	Teneur (ppm) en métaux de fractions et sous fractions			
		Saturés	Aromatiques	Résines	Asphaltènes
Arabie	Fe	< 3	18	59	585
	Ni	< 3	11	30	170
	V	< 3	11	81	594
Kern River	Fe	< 3	12	37	889
	Ni	< 3	12	149	492
	V	< 3	12	75	361
Maya	Fe	< 3	6	38	327
	Ni	< 3	9	44	286
	V	< 3	< 6	242	1602

Source: REYNOLDS (1985), p.82.

### c) Structure des asphaltènes

Les données de plusieurs études corroborent l'hypothèse selon laquelle les asphaltènes sont, du point de vue structural, constitués de systèmes d'anneaux aromatiques polynucléaires condensés portant des chaînes latérales d'alkyles (SPEIGHT et coll., 1981). Le nombre d'anneaux varie de 6 à 20, du plus petit au plus grand. Les asphaltènes sont alors considérés comme des composés macromoléculaires comportant des noyaux polyaromatiques liés par des chaînes aliphatiques de différentes longueurs portant des hétéroéléments tels que le soufre, l'azote et l'oxygène, dispersés dans la molécule (ALI et coll., 1988). Les asphaltènes présentent des structures très complexes à définir. Plusieurs tentatives ont été faites dans le but de décrire la structure totale des asphaltènes à l'aide de plusieurs méthodes physiques et chimiques entre autres: rayon X, résonance magnétique, spectrométrie de masse, spectroscopie infrarouge, osmométrie en phase vapeur, microscopie électronique en ce qui concerne les méthodes physiques, oxydation et halogénéation pour ce qui est de méthodes chimiques (SPEIGHT et coll., 1981).

Il demeure cependant que les diverses représentations structurales issues de ces méthodes reposent sur une base hypothétique. La figure 2.2 ci-dessous présente une de ces structures hypothétiques, obtenue à partir des données de RMN et de résultats d'analyses spectroscopiques.



**FIGURE 2.2:** Structure hypothétique des asphaltènes (SPEIGHT, 1981), p.4

La figure 2.2 comporte comme unité de base, un feuillet constitué de cycles polyaromatiques condensés et substitués, renfermant des hétéroatomes, S et N, et de groupements fonctionnels d'oxygène. Ces cycles polyaromatiques portent également des substituants méthyles et des chaînes alkyles (GOURLAOUEN, 1984).

L'oxygène dans les asphaltènes est généralement considéré comme l'oxygène d'éther. BARTLE et coll. (1975), TURENCO et coll. (1972) et BROWN et coll. (1977) ont détecté les carbonyles et les fractions d'acides carboxyliques dans les asphaltènes.

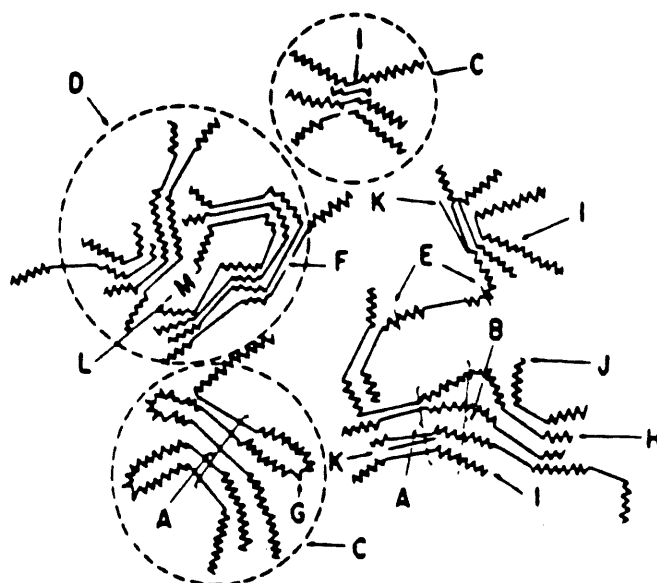
L'azote est largement rencontré dans les structures des pyridines basiques et des pyrroles acides depuis la publication clé de STERNBERG (1975), révélant la nature acido-basique des asphaltènes. BROWN et coll. (1977) ont rapporté la présence des structures des carbozoles et des pyrroles dans les asphaltènes. DELARGE et coll. (1978) ont détecté deux types d'azote basique: l'un titrable, l'autre non titrable.

SCHWAGER et YEN (1979) ont développé une procédure de détermination des groupes fonctionnels en combinant l'analyse élémentaire et la quaternisation de l'azote basique, et ils ont estimé les pyrroles par rapport à l'azote total. Des travaux de BODZEK et coll.(1979) et de LATER et coll. (1981) ont inclus l'utilisation de la séparation chromatographique et la spectroscopie de masse à haute résolution pour détecter une large marge des structures hétéroatomiques incluant les composés amines dans les asphaltènes.

Le soufre organique des asphaltènes isolés du charbon apparaît dans les composés thiophéniques (BALTISBERGER et coll., 1981; AKHTAR et coll., 1974). SMITH et coll. (1979) ont trouvé du soufre en quantité inattendue dans la fraction basique des asphaltènes, alors que cette quantité est moindre dans les structures benzothiazoles.

STRAUSZ et coll. (1991) ont combiné les méthodes expérimentales et chimiques pour caractériser les bitumes d'Athabasca; ils ont avancé que la fraction des asphaltènes est riche en aromatiques substitués par les alkyles normaux, les thianes, les thiolans, les thiophènes et les benzo, dibenzothiophènes. La méthode d'acétylation et de silylation des asphaltènes d'Athabasca ont révélé que 75 % de l'oxygène des asphaltènes se trouvent sous forme de groupe hydroxydes (IGNASIAK et coll., 1977).

La synthèse des résultats issus de différentes méthodes a permis à YEN (1981) de proposer avec plus de précision, le squelette des asphaltènes isolés à partir des huiles brutes du Venezuela. Cela a permis de confirmer non seulement l'aspect feuillet dans la structure des asphaltènes, mais aussi la formation de micelles de différentes tailles, à partir des particules colloïdales, lesquelles particules s'associent pour former des agrégats (YEN, 1981). Les liaisons entre ces particules colloïdales peuvent être de type éther, thio-éther ou liaison hydrogène (TISSOT, 1982 dans GOURLAOUEN 1984). La figure 2.3 ci-après, présente les caractéristiques générales de la macrostructure des asphaltènes.



A : Cristallite	E : Liason faible	I : Résine
B : Association des chaînes	F : Lacune et défaut	J : Monocouche
C : Particule	G : Intraparticule	K : Pétroporphyrine
D : Micelle	H : Interparticule	L : Métal

**FIGURE 2.3 :** Macrostructure et caractéristiques des composés asphaltiques (YEN, 1981), p.45.

## 2.3 Conclusions

Le présent chapitre est consacré aux méthodes de séparation des huiles lourdes ainsi que les approches suivies dans la caractérisation. Il révèle la source des difficultés entravant la valorisation des huiles lourdes et expose la composition et les structures des fractions des huiles lourdes qui sont à l'origine des problèmes rencontrés lors du traitement thermique. Certaines approches ont fait l'objet de citation pour permettre de comprendre les propriétés physico-chimiques de ces molécules en vue d'en proposer de procédés pertinents de valorisation.

Les huiles lourdes apparaissent comme étant des systèmes non homogènes et extrêmement complexes. Cette complexité est illustrée par la présence de dizaines des millions de composés individuels (ACZEL, 1989), et leur hétérogénéité est caractérisée par une macro et micro-organisation. L'aspect macro-structurel est illustré par la présence des asphaltènes sous formes micellaires entourées par une phase fluide des maltènes.

L'aspect micro-structurel par contre, intervient dans la formation des micelles asphaltiques par regroupement d'un certain nombre des molécules d'asphaltènes. Cet aspect micellaire des asphaltènes donne aux huiles lourdes, un comportement d'une dispersion colloïdale qui se maintient, même à une haute température de 400 °C, (WIEHE, 1995); cette affirmation a été obtenue par plusieurs méthodes analytiques: rhéologie, SAXS, SANS (HO et coll., 1992; STORM et coll., 1995; XU et coll., 1995; RAVEY et coll., 1988; et LIU et coll., 1995).

Les méthodes de séparation et de fractionnement proposées par différents auteurs montrent que les maltènes sont formés de plusieurs composés: saturés, mono, di, poly-aromatiques et polaires et que les asphaltènes sont formés de composés acides, basiques, neutres et autres composés à différente polarité. La complexité de la structure globale des huiles lourdes et leurs fractions essentielles: asphaltènes et maltènes, limite leur caractérisation via les méthodes classiques. Pour contourner ce problème, les chercheurs optent souvent pour des méthodes de caractérisation partielle, suivant la fonctionnalité de certains groupes. L'isolation des composés types rend facile leur caractérisation par les méthodes analytiques. La caractérisation de mêmes composés avant et après le traitement thermique de valorisation aide à comprendre les mécanismes de transformation durant le processus.

Il convient de dire de façon très brève sous forme de conclusion que, l'analyse complète des maltènes a été obtenue par l'emploi de la technique de spectrométrie de masse ionisée FMS (PAYZANT et coll., 1985). La sous fraction des résines obtenue via la méthode de «séparation SARA» est définie comme la sous fraction condensée et polaire des maltènes; elle est considérée physiquement similaire aux asphaltènes.

Les asphaltènes constituent la fraction la plus riche en hétéroatomes. Ils sont fortement associés d'où la disparité de mesure de leur masse moléculaire par différentes méthodes. Les asphaltènes sont des macromolécules ayant des cycles polyaromatiques condensés et substitués par des chaînes latérales alkyles. Les hétéroatomes O, S, N et métaux sont greffés à l'intérieur ou à l'extérieur des anneaux aromatiques condensés. À l'extérieur, ces éléments participent aux liaisons entre les parties de la macromolécule ainsi que la formation des groupes fonctionnels définissant leur comportement et leur réactivité lors de traitement ou au repos.

### 3. PROCÉDÉS DE CONVERSION DES HUILES LOURDES

#### 3.1 Introduction

Parmi les procédés de conversion utilisés en raffinage, il y a des procédés de conversion par voie thermique et des procédés de conversion par voie thermo-catalytique. Les uns fonctionnent sous atmosphère d'hydrogène, d'autres non. Le groupe de procédés de conversion par voie thermique inclut le craquage thermique, les procédés de cokéfaction et de viscoréduction. Les procédés de cokéfaction et de viscoréduction ou de réduction de viscosité sont tous deux, des formes du procédé de craquage thermique qui est l'un des plus vieux procédés utilisés dans le raffinage et qui a fait l'objet de plusieurs extrapolations. Le procédé de cokéfaction existe sous deux formes : (1) la cokéfaction retardée, et (2) la cokéfaction à lit fluidisé. De même que le procédé de cokéfaction, le procédé de réduction de la viscosité existe sous deux formes : (1) la viscoréduction et (2) l'hydroviscoréduction. Le groupe des procédés de conversion par voie thermo-catalytique comprend le craquage catalytique et l'hydrocraquage catalytique. L'hydrocraquage catalytique est le procédé par excellence pour la production du kérosène et du gazole de grande qualité. Cependant, il existe d'autres formes des procédés d'hydrocraquage à conversion limitée des résidus visant à préparer des charges pour des conversions plus poussées et à produire de fuels à basse teneur en soufre. Il s'agit de procédés d'hydrorafinage et d'hydroconversion proprement dits (BILLON et coll., 1988) et (MARIETTE et coll., 1988) dans (WAUQUIER et coll., 1994).

Depuis les années 70, la demande en hydrocarbures de haute qualité, se justifiant par les critères de performance énergétique et les contraintes environnementales, n'a cessé d'augmenter. Face à cette situation, des développements technologiques sur des procédés et sur des catalyseurs ont été réalisés, permettant ainsi d'améliorer la sélectivité et la flexibilité dans les produits et le traitement de charges lourdes ou alimentations de moindre qualité.

Généralement le catalyseur requis doit avoir comme qualités fondamentales : (1) l'activité élevée dans la conversion, (2) la sélectivité pouvant minimiser la production de sous-produits souvent gênants, (3) la stabilité thermique et la résistance aux agents chimiques, et (4) la régénérabilité.



## 3.2 Procédé de craquage thermique

Dans les procédés de conversion utilisés en raffinage, une première catégorie a pour objet de modifier en fonction des exigences du marché en produits finis, la répartition quantitative de coupes légères, moyennes et lourdes telle qu'elle est imposée, à l'issue du fractionnement initial, par la nature des bruts traités. Les procédés les plus importants à cet effet ont été développés aux États-Unis afin de convertir les coupes lourdes, largement excédentaires, en produits plus légers et notamment en carburants qui représentent sensiblement en Amérique du Nord 40 à 45 % de la totalité du tonnage des produits pétroliers consommés (DECROOCQ et coll., 1978). Il s'agit en occurrence des unités de craquage de coupes lourdes.

### 3.2.1 Principe du craquage thermique

Le craquage thermique est une réaction provoquée par les seules actions de la température (variable principale) et de la pression (variable secondaire). On définit le craquage thermique conventionnel comme étant la décomposition thermique sous pression, des macromolécules d'hydrocarbures en entités plus petites (COOPER et coll., 1962). Le craquage thermique a trouvé sa première application industrielle aux États-Unis au sortir de la première guerre mondiale, pour la fabrication d'essences à haute performance à partir des coupes lourdes. À l'ancien procédé Burton, développé en 1913, qui est une opération de pyrolyse discontinue traitant dans des réacteurs chaudières des charges liquides portées à une température élevée durant 40 à 50 heures (DECROOCQ et coll., 1978), se sont substitués progressivement à partir de 1925, des procédés à marche continue plus modernes (procédés Dubbs, Cross, Homes, Maley, etc.) fonctionnant à des températures comprises, suivant la nature de la charge, entre 460 et 530 °C et à des pressions de l'ordre de 30 à 70 kg/cm<sup>2</sup>. La section réactionnelle était principalement constituée par un four horizontal suivi d'une chambre de maturation où la charge en cours de transformation séjournait une à plusieurs minutes afin d'augmenter le degré de conversion qui, pour limiter l'accumulation de coke, demeurait compris entre 10 à 25 %. En sortant de la zone de craquage, les effluents étaient évacués par une ligne de transfert et détendus à quelques bars dans un ballon de flash où les produits légers se séparaient des résidus liquides; ceux-ci étaient fractionnés et stabilisés dans une série de tours de distillation.

Toutes les essences obtenues via le procédé de craquage thermique, à des rendements guère supérieurs à 40 ou 50 % en poids par rapport à la charge, présentaient un nombre d'octane compris entre 75 et 80 qui s'est avéré rapidement trop faible du fait de la course vers les indices d'octanes élevés destinés à satisfaire les moteurs aviation de l'époque. Le caractère fortement insaturé de ces essences, dû à la présence d'oléfines et dioléfines, leur conférait une mauvaise stabilité thermique, une susceptibilité au plomb médiocre et une dépréciation en octane dans les conditions d'utilisation habituelles des moteurs à allumage commandé. Le craquage thermique a donc été, dans la fabrication des essences, pas à pas abandonné au profit du craquage catalytique.

### 3.2.2 La chimie du craquage thermique

D'après COOPER et BALLARD (1962), une fois exposée aux conditions de craquage thermique, une portion de composés se dissocie en radicaux libres selon le mécanisme suivant:



Les radicaux éthyle, méthyle et hydrogène sont plus stables que les plus grands radicaux et ils réagissent avec les autres hydrocarbures en captant un atome d' $\text{H}_2$  pour former un autre radical :



Les plus grands radicaux pour la plupart sont instables et se décomposent pour former des oléfines et de radicaux plus petits comme indiqué ci-après:



La chaîne des réactions des radicaux libres prend fin lorsque deux radicaux libres se combinent ou quand un radical réagit avec un inhibiteur :



À haute sévérité, les plus petites chaînes de paraffines craquent et les ruptures des atomes de carbone 1-2 et 2-3 de la chaîne prédominent; il s'ensuit une formation relativement grande de  $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$  (COOPER et coll., 1962; MAZZA et coll., 1988).

Selon DECROOCQ et coll. (1978), la réaction fondamentale qui gouverne le craquage des fractions lourdes consiste en une scission d'un hydrocarbure aliphatique saturé en une paraffine et une oléfine (réaction I de la figure 3, présentée dans l'annexe B<sub>1</sub>) : c'est le craquage primaire. Les entités ainsi formées conduisent, par des réactions de craquage secondaire (réaction I et II, fig. 3)

en divers points de leurs chaînes carbonées, à des produits légers variés : gaz incondensables, gaz liquéfiés et essences riches en oléfines dont la composition et le rendement dépendent des conditions opératoires retenues. Simple dans son principe, la transformation des paraffines selon cette voie s'avère plus complexe du fait que de nombreuses réactions s'interfèrent avec le craquage primaire et secondaire. La déshydrogénation plus poussée des oléfines issues du craquage est entre autres, la plus gênante car elle fournit des dioléfinés, composés fortement insaturés (réaction IV, figure 3) qui possèdent une réactivité chimique prononcée lorsque les doubles liaisons qu'elles renferment dans leurs molécules sont en position conjuguée. Les dioléfinés réagissent dans une direction opposée du craquage en donnant naissance à des produits lourds, soit par oligomérisation (réaction V, figure 3), soit par cycloaddition, c'est à dire l'attaque d'une oléfine par une dioléfine conjuguée avec formation d'une structure cyclique comprenant 6 atomes de carbone (réaction VI, figure 3). Les composés cycliques insaturés formés, sont susceptibles de fournir par déshydrogénation ultérieure poussée (réaction VII, figure 3), des hydrocarbures aromatiques variés, porteurs des chaînes latérales diverses. Ces hydrocarbures aromatiques constituent les précurseurs des substances polyaromatiques condensées, désignées selon leur état pâteux ou solide, par les vocables goudron ou coke vers lesquels ils évoluent inéluctablement par une succession appropriée des réactions de cycloaddition, de déshydrogénation, d'élimination des chaînes aliphatiques latérales et enfin de condensation (réaction VIII, figure 3, présentée dans l'annexe B<sub>1</sub>).

DECCROOQ et coll.(1978) ont étudié les réactions d'une série d'hydrocarbures et rapportent que:

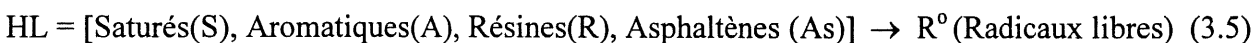
- les paraffines se décomposent en petits fragments et se déshydrogènent. La déshydrogénation devient de moins en moins importante avec la croissance en poids moléculaire des composés;
- les oléfines subissent comme réaction la plus importante, la polymérisation;
- au niveau de naphtènes, la désalkylation et la déshydrogénation en aromatiques, sont les réactions probables; si le craquage est plus sévère, la rupture du noyau naphténique se produit;
- les aromatiques subissent les réactions de désalkylation et condensation, donnant des résines.

En fait, la désalkylation produit des paraffines, des oléfines et des aromatiques de courtes chaînes latérales. La condensation, par contre, peut se produire entre des aromatiques ou entre des aromatiques et des insaturés pour former des hydrocarbures aromatiques polynucléaires pouvant

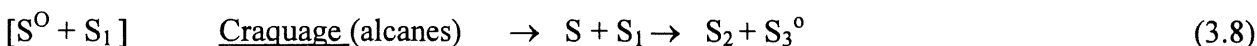
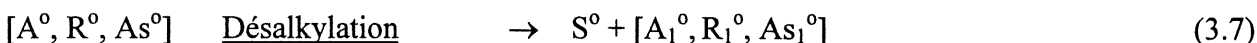
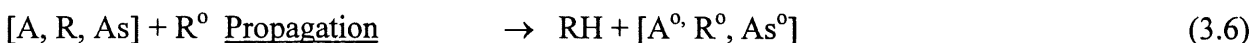
de nouveau se condenser en composés asphaltiques. Ces composés asphaltiques soumis à des réactions plus sévères, se décomposent en carbone de polymérisation pour constituer le coke.

Selon LEPAGE et coll. (1990), les fractions liquides et gazeuses issues du craquage des fractions lourdes sont riches en aromatiques et oléfines. Le procédé de craquage thermique, qu'il soit sous forme de cokéfaction ou de viscoréduction est endothermique; les transformations impliquées procèdent par activation thermique et se déroulent suivant un mécanisme radicalaire. Les asphaltènes et les résines (de l'huile lourde HL) peuvent en effet produire bien avant 400 °C à des radicaux libres pouvant intervenir diversement. Le mécanisme se présente comme suit:

#### Initialisation



#### Chaleur



Solvant donneur d'H<sub>2</sub>



#### Énergie de liaison Kcal/mole

C-C: 82.6	C-H : 98.7	C-S: 65	C-N: 72.6	C≡C : 199.6	S-H: 83
C=C: 45.8	H-H : 104.2	S-S: 84	C=N: 147	C-O : 85.5	C≡N: 212.6

De ce qui précède, nous remarquons que l'intervention des radicaux libres générés par la rupture homolytique dans le craquage peut en effet:

- initier leur propre craquage
- activer les molécules du substrat environnant;
- réagir entre eux pour donner naissance à de nouveaux asphaltènes de poids moléculaire élevé qui peuvent s'activer et se condenser radicalairement pour former de coke;

- capter des radicaux issus de l'initialisation ou du craquage des molécules plus légères du substrat environnant et, ralentir la transformation de ce substrat;
- être fixés par un hydrogène issu des molécules ayant un pouvoir donneur d'hydrogène telles que les molécules naphténo-aromatiques.

Il faut noter que les asphaltènes et les résines peuvent aussi jouer le rôle des solvants donneurs d' $H_2$ : soit directement par le biais de l'hydrogène des cycles naphténiques accolés à des noyaux aromatiques péricondensés, soit indirectement par le biais du  $H_2S$  et des mercaptans issus du craquage des liaisons C-S des chaînes latérales greffées sur les noyaux aromatiques et les hétérocycles. Le rôle du solvant donneur est aussi de ralentir le craquage des molécules légères par capture des radicaux qui l'initient ou le propagent (craquage secondaire). Par contre le transfert d'hydrogène des asphaltènes et des résines à d'autres molécules, accélère leur condensation et leur démixtion. La figure 3.1 ci-après illustre les mécanismes des modifications structurales qui peuvent être observées sous l'effet d'un traitement thermique sévère des asphaltènes issus d'un brut arabe (LEPAGE et coll., 1986) et (LEPAGE et coll., 1990), p. 46.

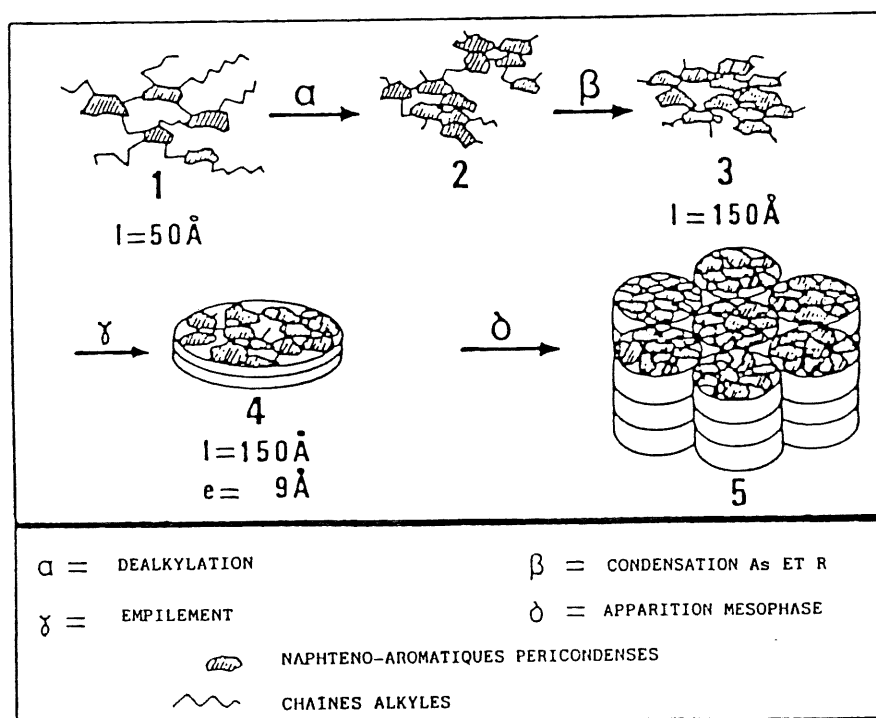


FIGURE 3.1: Mécanismes des modifications structurales des asphaltènes (LEPAGE et coll., 1990).

Les mécanismes dans la figure 3.1 ci-dessus démontrent que lors d'un traitement thermique sévère, les asphaltènes et les résines de la charge (1) se déalkylent puis se condensent comme le montre la diffusion centrale des rayons X appliquée aux asphaltènes en solution dans leur milieu malténique naturel (3). Les molécules peptisées initialement par les résines et les aromatiques environnants voient leur diamètre moyen augmenter tandis que leur «volume vide» diminue (2) et (3). Cette déstabilisation progressive provoque un début d'organisation des micelles asphaltiques en «strates» superposées (4). La poursuite de la transformation conduit à l'apparition d'une mésophase de structure nématique (5) à caractère «discotique» où la distance entre les strates se rapproche progressivement de celle du graphite, et finalement le coke se dépose.

Il existe une certaine sélectivité dans la rupture de diverses liaisons chimiques. Ne sont rompues que les plus labiles dont l'énergie de liaison est la plus faible conformément aux valeurs précédentes. La majorité des atomes de soufre et la totalité des atomes d'azote de type hétérocyclique appartenant aux résines et asphaltènes se trouvent dans le rejet carboné.

### **3.3 Procédés de cokéfaction**

Le procédé de cokéfaction existe sous deux formes: (1) la cokéfaction retardée qui a pour but de produire de coke de qualité électrode à partir des résidus sous vide ayant une faible teneur en métaux et en soufre, (2) et la cokéfaction à lit fluidisé qui vise, par ailleurs, à maximiser le rendement en distillats et à minimiser le rendement en coke. Le coke produit via la cokéfaction à lit fluidisé n'a pas les qualités nécessaires pour les usages électrolytiques et métallurgiques. Il est utilisé comme combustible solide (LEPAGE et coll., 1990). La cokéfaction est un craquage thermique poussé où on maintient la charge à environ 500 °C, sous faible pression : 0.2-0.4MPa.

#### **3.3.1 Cokéfaction retardée (delayed coking)**

Près de 90 % du coke produit, l'est encore par la cokéfaction retardée. Elle vise principalement la production de coke de qualité électrode, à partir des résidus sous vide de bonne qualité ou du coke combustible à partir des bruts lourds ou des résidus sous vide à forte teneur en impuretés. Il en résulte aussi une production des produits gazeux et liquides: gazole, essences etc.

## 1) Principe du procédé de cokéfaction retardée

La charge est d'abord préchauffée par un échange avec le gas-oil de cokéfaction puis recyclée avec la fraction de fond de la colonne de fractionnement (gas-oil lourd); la charge combinée est chauffée dans un four à faible temps de résidence avant d'être envoyée dans le ballon de cokéfaction. La température à la sortie du four est voisine de 500 °C; le temps de séjour de la phase vaporisée dans le ballon de cokéfaction est de quelques minutes, la pression du ballon varie de 0.2 à 0.4 MPa selon les procédés. Le temps de séjour de la phase liquide est de l'ordre de l'heure; les chambres de cokéfaction sont permutées périodiquement: une chambre est en fonctionnement pendant 24 heures, le temps de mettre l'autre remplie de coke hors circuit, la refroidir, l'ouvrir, décharger le coke, la fermer et la réchauffer avant de la remettre dans le circuit.

## 2) Caractéristiques particulières des procédés de la famille de cokéfaction retardée

Le procédé ACTIV (Asphalt Coking Treatment In Vacuum) presque identique à la cokéfaction retardée, doit sa particularité au contrôle de la pression partielle des hydrocarbures dans la chambre de cokéfaction, retenue à une valeur plus basse que dans la cokéfaction retardée (0.05 MPa).

Le procédé EUREKA est aussi semblable à la cokéfaction retardée. Sa particularité tient à ce que le rejet de carbone se fait sous forme de brai et non sous forme de coke. Deux fours, l'un pour le préchauffage de la charge, l'autre pour le chauffage de la charge combinée, permettent d'atteindre une température voisine de 480 °C à l'entrée de la chambre de maturation. Une injection de vapeur surchauffée au niveau de ces maturateurs permet de compenser l'endothermicité de la réaction et surtout de réaliser un stripage continu des fractions craquées. Le brai dont le point de ramollissement est supérieur à 210 °C est soutiré liquide puis transformé en paillettes. La première version comportait deux maturateurs, la nouvelle n'en comporte plus qu'un seul.

Le procédé CHERRY P (Comprehensive Heavy Ends Reforming Refinery Petroleum Process) ressemble aussi au procédé de cokéfaction retardée et notamment à la deuxième version du procédé EUREKA avec un seul maturateur (réacteur). Sa particularité tient au fait qu'on ajoute à

la charge liquide, une fraction de charbon pulvérisé pouvant jouer le rôle d'amorce pour le dépôt éventuel de coke et permettre d'obtenir un brai utilisé dans la production de coke métallurgique.

Les procédés tels que EUREKA ET ACTIV etc. ont fait l'objet que d'essais de démonstration mais ne sont pas encore passés à une industrialisation répandue (LEPAGE et coll., 1990). Le schéma des procédés de la famille de cokéfaction retardée se trouve dans l'annexe **B<sub>2</sub>**.

### 3.3.2 Cokéfaction à lit fluidisé (fluid coking)

La cokéfaction à lit fluidisé développé par ESSO il y a plus de quarantes ans, vise au contraire, à maximiser le rendement en distillats et minimiser le rendement en coke. Le coke obtenu via ce procédé, n'a pas les qualités pour les utilisations électrolytiques ou métallurgiques; ce coke est principalement utilisé comme combustible. La charge à traiter est souvent des résidus sous vide.

#### 1) Principe du procédé de cokéfaction à lit fluidisé

Le lit fluidisé est constitué des particules de coke issues de l'opération de cokéfaction. Dans le réacteur, la charge préchauffée est pulvérisée sur les particules de coke. La température moyenne du réacteur est comprise entre 500 et 550 °C. En fait, le vrai réacteur est constitué par les gouttelettes de la charge pulvérisée sur les particules de coke en mouvement; il s'opère d'abord une vaporisation des fractions volatiles avant que ne s'enchaînent les réactions de craquage et de condensation. Le carbone se dépose en pelure d'oignon sur les particules supports. Le flux des particules de ce coke est alors dirigé vers le régénérateur; une fraction de coke correspondant à environ 5 % du carbone de la charge est brûlé pour fournir l'énergie nécessaire à la poursuite de la transformation. Une partie de ces particules chaudes, est retournée dans le réacteur, l'autre partie soutirée du régénérateur, constitue la production nette de coke.

#### 2) Caractéristiques des procédés de la famille de cokéfaction à lit fluidisé

Le «flexi-coking» est une extension de la cokéfaction à lit fluidisé auquel on a ajouté une étape de gazéification avec un mélange (air + vapeur), en vue de produire un gaz à faible pouvoir



calorifique et éventuellement un gaz de synthèse (procédé «dual gasification flexi-coking») si on ajoute une deuxième étape de gazéification à la vapeur uniquement. Dans les procédés Flexi et Dual coking, le gaz provenant de la première étape de gazeification et ainsi que les particules de coke entraînées avec ce gaz sont renvoyés dans le réchauffeur où ils sont refroidis par le coke provenant du réacteur. Cet échange direct permet de réchauffer le coke renvoyé au réacteur.

Le procédé LR-Coking (Lurgi-Ruhr gas Coking) fonctionne selon le même principe que la cokéfaction à lit fluidisé; sa particularité est liée au dispositif de mélange de la charge fraîche avec le produit calo-porteur (coke). Le dispositif est un convoyeur à vis d'Archimède qui assure une excellente dispersion de la charge au sein du solide et un flash rapide des fractions volatiles. Le système permet de traiter des charges très visqueuses et même solides. La chaleur de l'opération est fournie par combustion dans un riser d'une partie du coke.

Le procédé ART (Asphalt Residual Treating) utilise le système «Riser» pratiqué en craquage catalytique; le solide utilisé ou pseudo-catalyseur est un solide inerte spécifique (ART CAT) sur lequel se déposent le coke, les métaux et les sédiments de la charge. Dans le brûleur, le coke est converti en  $\text{CO}_2$  et le soufre contenu dans le coke en  $\text{SO}_2$  et partiellement en  $\text{SO}_3$ . Les gaz de la combustion sont utilisés pour produire de la vapeur haute pression avant d'être lavés pour éliminer les  $\text{SO}_x$  ainsi que les fines particules. Comme le procédé LR-Coking, le procédé ART est basé sur la réalisation d'une vaporisation très rapide et sélective des fractions volatilissables.

Les autres procédés de la famille tels que les procédés KK (Coke fluidized bed cracking), KKI, HOT (Heavy Oil Treating), ACC (Allisite Catalytic Cracking) et Dynacracking n'ont pas encore été industrialisés et n'ont donné lieu qu'à des unités de démonstration. Le schéma des procédés de la famille de cokéfaction à lit fluidisé se trouve dans l'annexe **B<sub>3</sub>**.

Les distillats issus de la cokéfaction ne sont pas directement utilisables; le nombre d'octane des essences de la cokéfaction retardée par exemple est faible ( $\text{NOR} \approx 60-65$ ); les indices de cétane de gasoils légers issus de la cokéfaction à lit fluidisé sont généralement médiocres, surtout lorsque le traitement s'est effectué à haute sévérité. De plus, tous ces produits sont instables, très oléfiniques et fortement pollués par le soufre et l'azote, certains contiennent des métaux et des

métalloïdes. Parmi ces dernières impuretés, on peut citer le silicium dans les essences et les gasoils de la cokéfaction retardée et parfois, l'arsenic dans les gas-oils lourds. Ce sont le nickel et le vanadium que l'on retrouve à des teneurs allant de 1 à 20 ppm, selon la charge et la sévérité.

Tous les produits sont donc généralement hydrotraités; après hydrotraitement, l'essence lourde est envoyée au reformage catalytique pour un traitement d'amélioration de qualités, le gas-oil léger peut simplement constituer une base pour la production du fuel-oil domestique et le gas-oil lourd peut constituer une charge pour le craquage catalytique ou d'hydrocraquage.

Le coke, produit par ce type des procédés, est aujourd'hui en moitié utilisé comme combustible. Le problème que pose ce combustible est lié à sa teneur élevée en soufre et azote, avec dégagement de  $\text{SO}_x$  et  $\text{NO}_x$  afférents. Ce coke est donc bien adapté aux centrales thermiques équipées des captations de  $\text{SO}_x$  ainsi qu'aux fours à ciment et à chaux. L'oxydation partielle sous pression du coke a été envisagée pour la production d'hydrogène ou de gaz de synthèse (procédés TEXACO, SHELL, LURGI etc.). L'autre moitié du coke sert à faire du coke calciné pour les industries chimiques et pétrochimiques (fabrication de l'aluminium, de l'acier par l'arc électrique, filtres, carbures de calcium, carbures de silicium, graphite synthétique). C'est quasi exclusivement le coke issu de la cokéfaction retardée qui est destiné à ces usages. Pour obtenir certaines qualités de coke, un hydrotraitement préalable peut être recommandé.

### **3.4 Procédés de réduction de la viscosité**

Les procédés de réduction de la viscosité existe sous deux formes : (1) la viscoréduction (visbreaking) et (2) l'hydroviscoréduction ou la viscoréduction sous pression d'hydrogène. La viscoréduction est un craquage doux, conçu pour réduire la viscosité de la charge d'alimentation. C'est vers les années 1960 que s'est développée la viscoréduction qui, aujourd'hui a envahi une grande partie des raffineries (LEPAGE et coll., 1990). Le procédé est économique car il permet d'ajuster la viscosité des résidus, en produisant près de 20 % des distillats atmosphériques.

Les procédés de réduction de la viscosité ont pour but de craquer thermiquement les résidus atmosphériques ou sous vide. Ils sont limités en conversion par les spécifications de stabilité des fuels industriels et la formation de dépôts de coke dans les équipements: fours, échangeurs etc.

Sur résidus atmosphériques, le but de la viscoréduction est de produire un maximum de coupes gazole et essence, tout en respectant les spécifications de la viscosité et de la stabilité thermique des fuels industriels. Sur résidus sous vide, son but est de réduire au maximum la viscosité de la charge, afin de minimiser l'addition de diluant léger en vue de production d'un fuel à usage industriel (WAUQUIER et coll., 1994).

Par ailleurs, les pétroles bruts lourds (ou huiles lourdes) dont les réserves prouvées sont du même ordre de grandeur que celles des pétroles conventionnels méritent une attention particulière vu le besoin croissant en produits pétroliers légers. Hormis au Canada et au Venezuela, ces réserves sont aujourd'hui peu exploitées, mais elles ouvrent pour l'avenir des perspectives intéressantes.

Selon la classification de certains auteurs (LEPAGE et coll., 1990), une huile lourde se caractérise par une viscosité à  $20^{\circ}\text{C} \geq 20 \text{ mm}^2/\text{s}$  ( $\text{mm}^2/\text{s}$  étant l'unité autrefois appelée centistoke que l'on note cst), et une fraction distillant avant  $350^{\circ}\text{C}$  inférieure à 25 %. Corollairement, ces bruts lourds ont généralement une masse volumique supérieure à  $950 \text{ kg/m}^3$  et ne peuvent être évacués tels quels par pipeline des lieux de production vers les raffineries et les destinations d'embarcation car il y a à cet effet, des limites de viscosité à respecter.

Pour le transport du brut par pipeline, les recommandations canadiennes et européennes préconisent une viscosité de  $25 \text{ mm}^2/\text{s}$  à  $50^{\circ}\text{C}$ ; alors que le Venezuela préconise une viscosité de  $180 \text{ mm}^2/\text{s}$  à la même température. Le fluxage des bruts lourds par des diluants de faible viscosité sont des solutions qui ont été appliquées jusqu'à présent, mais il semble que dans beaucoup de cas, la viscoréduction pourrait constituer une solution simple et attrayante.

#### 3.4.1 Procédé de viscoréduction

C'est le procédé de conversion de résidus le plus répandu; il vise à réduire par craquage thermique la viscosité des résidus atmosphériques et sous vide. Aujourd'hui, il est mis en œuvre pour produire 15 à 20 % de distillats atmosphériques; ce qui permet de diminuer autant la production des fuels lourds. L'opération de viscoréduction correspond en fait, à la première étape de l'opération de cokéfaction, en limitant ici la conversion pour éviter le dépôt de coke.

### 1) Principe du procédé de réduction de la viscosité

Le procédé est très simple et se présente sous deux versions : (1) un four jouant le rôle de réacteur, c'est ce qu'on appelle en anglais «coil cracker», et (2) un four suivi d'un maturateur, procédé connu en anglais par les termes «soaker cracker».

Pour une unité de viscoréduction ne comprenant que le four «coil cracker», l'opération de conversion est réalisée à température très élevée pendant un temps très court; toute la transformation s'opère dans le four. Le temps de résidence dans la zone réactionnelle (température  $\geq 450^{\circ}\text{C}$ ) est de l'ordre de la minute. La densité du flux thermique moyen au travers de la paroi des tubes, est comprise entre 25 et 30 KW/ m<sup>2</sup>h.

Dans la deuxième version comportant un four et un maturateur «soaker cracker», la conversion est initiée dans le four mais s'accomplit dans le maturateur. La température appliquée est de 30 à 40  $^{\circ}\text{C}$  plus basse que dans le procédé précédent, mais le temps de résidence dans le maturateur est relativement élevé, soit 10 à 20 mn (charge liquide à 15  $^{\circ}\text{C}$ ).

Les deux procédés nécessitent l'application d'une trempe efficace à la sortie de la zone réactionnelle en vue d'éviter l'accumulation de coke ou «coke build up» dans les équipements en aval. Cette trempe peut être réalisée avec différents produits selon leur disponibilité : gasoil, résidu viscoréduit, et même parfois du pétrole brut (LEPAGE et coll., 1990). La section de fractionnement ou de distillation peut, selon le schéma de raffinage, être conçue pour séparer seulement l'essence ou les distillats atmosphériques. Dans certains cas, elle est équipée d'une colonne ou d'un flash sous vide qui permet la séparation d'un gasoil sous vide pouvant constituer une charge de craquage catalytique. Les schémas de ces 2 variantes se trouvent dans l'annexe B<sub>4</sub>.

#### 3.4.2 Procédé d'hydroviscoréduction

L'opération d'hydroviscoréduction est réalisée dans des conditions de sévérité (t, T) comparables à celles appliquées en viscoréduction, mais sous une pression d'hydrogène qui peut être comprise entre 8 et 18 MPa selon la charge à traiter et la conversion que l'on cherche à réaliser.

Comme en viscoréduction, la conversion de la charge se déroule suivant une cinétique d'ordre apparent égale à l'unité, et l'énergie d'activation apparente est d'environ 230 kJ/mole. À l'isoconversion, la distribution des distillats issus du craquage ainsi que les caractéristiques sont proches dans l'un et l'autre : gaz, essence et gasoil restent très oléfiniques et la distribution de soufre et de l'azote reste valable en présence d'hydrogène.

Néanmoins, les différences entre les deux procédés, concernant principalement les rendements en résidus et leurs qualités du point de vue rapport H/C, justifient l'application de la pression d'hydrogène et l'accroissement de l'investissement qui découle de la modification des conditions opératoires : (1) en hydroviscoréduction, 0.2 à 0.4 % ( en poids) d'hydrogène est consommé; tandis qu'en viscoréduction, on note une faible production d'hydrogène d'environ 0.05 % poids, et (2) pour un niveau donné de conversion, le seuil de floculation (SF) des résidus issus de l'hydroviscoréduction est toujours au-delà de celui des résidus de viscoréduction.

#### 1) Avantages du procédé d'hydroviscoréduction

Pour une valeur donnée du seuil de floculation, l'hydroviscoréduction comparée à la viscoréduction présente les avantages suivants : (1) une conversion en distillats de 30 à 50 % (poids) plus élevée, (2) une meilleure qualité des résidus : le rapport H/C est plus élevé, la masse volumique et la viscosité sont plus faibles, la teneur en asphaltènes a tendance à décroître.

#### 2) Applications spécifiques du procédé d'hydroviscoréduction

Le procédé de viscoréduction trouve son application dans les domaines suivants :

- (i) la réduction de la viscosité des bruts lourds pour les rendre transportables par pipeline sans profondément leurs qualités en tant que bruts à bitumes selon le schéma de l'annexe B<sub>5</sub>;
- (ii) une étape d'hydroviscoréduction précédant celle d'une conversion catalytique des résidus, contribuerait à accroître la conversion par un moyen relativement simple;
- (iii) son utilisation comme étant un procédé d'hydrocraquage sous forte pression (25MPa), afin d'assurer une conversion profonde (LEPAGE et coll., 1990).

Les produits du procédé de réduction de viscosité sont des produits instables, oléfiniques, très chargés en soufre et en azote. Ils doivent subir des traitements d'amélioration avant d'être incorporés dans les produits finis correspondant.

### **3.5 Procédé de craquage catalytique**

Les essences produites par le craquage thermique ayant un caractère fortement insaturé une mauvaise stabilité thermique, une susceptibilité au plomb médiocre et une dépréciation en octane dans les conditions d'utilisation habituelles des moteurs à allumage commandé, l'idée d'utiliser un catalyseur pour améliorer le rendement et la qualité des essences, fut lancée dès 1915. Vers cette époque, A.M. Mc Afee (Gulf) proposa en effet un catalyseur à base de chlorure d'aluminium fonctionnant à la pression atmosphérique vers 280 °C. Le procédé commercial échoua à cause du prix du catalyseur (dont la consommation est importante) et de la corrosion considérable provoquée par l'acide chlorhydrique utilisé comme coactif de la transformation.

Le problème trouva sa solution à partir des travaux de recherches de SABATIER (Toulouse) dans le domaine de la catalyse hétérogène. En effet, dans le brevet n° 476.876 déposé en 1915 par SABATIER et MAILHE, ceux-ci préconisaient pour le craquage des hydrocarbures, l'utilisation des catalyseurs à base d'oxydes métalliques. Ces recherches furent l'objet d'application artisanale de la part du pharmacien Prud'homme qui devient renommé dans le petit monde pétrolier par la vente des essences qu'il fabriquait. Ce sont ces contributions diverses qui devaient permettre à l'industriel français Eugène HOUDRY, de franchir le premier avec l'aide de la «Sun Oil Company», le stade industriel en 1937 (DECROOCQ et coll., 1978) : la première unité industrielle de craquage catalytique issue des travaux de Houdry, a été construite en 1937 à la raffinerie «Sun Oil» de Marcus Hook (New Jersey).

Par rapport à l'activation thermique, l'emploi d'un catalyseur permet d'accroître tout à la fois la qualité et la quantité de l'essence obtenue au détriment des sous-produits tels que les gaz incondensables et liquéfiés, les gas-oils, les résidus lourds et le coke. Les propriétés antidétonantes élevées des essences qui les rendaient compatibles avec les moteurs aviation, ont conduit le procédé Houdry à un succès considérable durant la seconde guerre mondiale.

### 3.5.1 Principe du procédé de craquage catalytique

Le craquage catalytique a pour principal avantage, le fait qu'il s'opère en phase gazeuse sous basse pression voisine de la pression atmosphérique. Le procédé traite des charges dont les points de distillation extrême sont compris entre 300 et 550 °C (DECROOCQ et coll., 1978). La température de la réaction se situe entre 500 et 540 °C et le temps de séjour de l'ordre de la seconde (WAUQUIER et coll., 1994). La formation de coke qui accompagne le craquage proprement dit, donne lieu à des dépôts solides sur le catalyseur qui doit être régénéré par brûlage à intervalles réguliers. Il importe en effet d'examiner en premier lieu la nature, la structure et les caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs solides préconisés. Les charges pour ce procédé très flexible, sont en général des distillats sous vide, des huiles désasphaltées, des résidus hydrotraités ou non, ainsi que les sous-produits d'autres procédés : extraits, gachés paraffiniques, distillats de viscoréduction et de cokéfaction (WAUQUIER et coll., 1994). Selon LEPAGE et coll.(1990), ce procédé ne s'applique qu'à des charges répondant à des spécifications suivantes :

Carbone Conradson (résidu charbonneux formé durant l'évaporation et la pyrolyse) < 10 %

Résidus Ramsbottom < 8.5 %

Métaux (Ni + V) < 30 ppm

Azote < 3000 – 3500 ppm

### 3.5.2 Différents modèles du procédé de craquage catalytique

Pour accomplir le cycle opératoire réaction-régénération, on a développé successivement en l'espace de 40 ans, plusieurs modèles des procédés. Du procédé de craquage catalytique en lit fixe, on est arrivé au procédé de craquage catalytique en lit fluide, en passant par celui en lit mobile. Ces différents modèles sont exposés ci-après et leurs schémas se trouvent dans l'annexe B<sub>6</sub>.

#### 1) Modèle du procédé de craquage catalytique en lit fixe

Le principe du craquage catalytique en lit fixe utilisé à l'origine, est que l'alternance des opérations était réalisée dans le réacteur même, sans déplacement de la masse catalytique.

La continuité de la production était assurée par l'emploi d'une batterie de réacteurs en parallèle dont certains fonctionnaient en craquage alors que d'autres étaient en régénération.

La première unité industrielle de craquage catalytique (1937), issue des travaux de Houdry fonctionnait en lit fixe et comprenait trois réacteurs travaillant selon le principe ci-haut. Pour un réacteur, le cycle durait 30 minutes à raison de: 1/3 pour la phase de craquage, 1/3 pour la régénération et 1/3 pour les purges à la vapeur d'eau intermédiaires destinées à éviter tout contact entre les hydrocarbures gazeux et l'air de combustion. En vue d'éliminer la chaleur dégagée lors de la régénération du catalyseur, chaque réacteur comportait des faisceaux réfrigérants parcourus par un sel fondu dont la circulation en boucle fermée permettait de transférer une partie des calories produites par la combustion du coke, sous forme de chaleur sensible à la charge

Dès son lancement, le procédé a connu un succès aux États-Unis. En 1943, 24 unités étaient en fonctionnement dans les raffineries américaines. Toutefois, les inconvénients tels que le coût opératoire élevé, la conduite délicate par suite de la rapidité avec laquelle il était nécessaire de réaliser la commutation des réacteurs et la succession au sein d'une même enceinte des différentes phases de fonctionnement (réaction, purge, régénération, purge), l'exigence vis à vis de la teneur en soufre de charges traitées qui doit être inférieure à 0.2 % sous peine de provoquer une corrosion prohibitive des faisceaux réfrigérants disposés dans les lits catalytiques etc., provoqua le déclin du procédé à lit fixe au profit d'autres procédés à lit mobile et à lit fluide.

## 2) Modèle du procédé de craquage catalytique en lit mobile

En raison des difficultés rencontrées dans l'exploitation des unités à lit fixe et de leur coût opératoire élevé, on a cherché ensuite à conduire le craquage et la régénération dans des appareils séparés. Le principe de ce procédé est de faire circuler le catalyseur entre le réacteur et le régénérateur avec un débit massique approprié; une partie seulement de la charge totale du catalyseur engagée, est donc présente à chaque instant dans le réacteur. C'est donc le procédé à lit mobile, dont les catalyseurs sont constitués de granules de quelques mm de diamètre passant ou descendant du réacteur au régénérateur disposés dans cet ordre, par gravité; les granules d'un catalyseur régénéré sont ramenés au sommet du réacteur par entraînement gazeux.



La Socony Vacuum, affiliée à la Sun Houdry, avait développé, son propre procédé à lit mobile : Thermoform Catalytic Cracking (TCC) dont la capacité en 1944 atteignait 15 Mt/an pour 35 unités. La superposition verticale de l'ensemble des appareillages nécessaires aux diverses opérations, peut atteindre 100 m de hauteur. À l'origine, le transport du catalyseur de la base du régénérateur à la trémie supérieure était assuré par 2 élévateurs à godets. Mais en plus de l'usure rapide de ce matériel, le transport mécanique du catalyseur limitait à de faibles valeurs, la vitesse de circulation de l'agent actif. Ce qui a pour doubles inconvénients, l'augmentation de la teneur en coke du catalyseur et la réduction de l'usage de la chaleur sensible acquise par le solide lors de la combustion. Pour pallier à cela, des circuits de refroidissement destinés à lutter contre l'échauffement du catalyseur ont été mis en place dans le régénérateur et le transport mécanique a été remplacé progressivement par le transport pneumatique conçu depuis 1951 (TCC Air Lift).

Dans le procédé TCC Air Lift, le catalyseur sous forme de granulés sphériques arrive par gravité du régénérateur au point le plus bas de l'unité, constitué par le pot élévateur. De l'air à basse pression ( $\approx 0.14$  bars) y est injecté en continu par une soufflante et le courant gazeux élève le catalyseur au sommet de la structure où se trouve le séparateur-accumulateur. Ce dernier réalise la séparation de l'air de transport qui s'échappe par un évent au travers des dépoussiéreurs destinés à recueillir les fines du catalyseur, et des granulés solides. Le catalyseur commence alors sa descente par gravité vers le réacteur. Un joint de vapeur d'eau empêche tout mélange entre l'air de transport et les vapeurs d'hydrocarbures. La pression du réacteur (0.8 à 1.2 bars) est équilibrée à l'aide de la colonne du catalyseur présente dans la tuyauterie d'alimentation. Pour assurer dans la partie supérieure du réacteur un contact intime entre le catalyseur et la charge hydrocarbonée, sur les anciennes unités, l'un des systèmes préconisés consistait à introduire, par des dispositifs séparés, une partie de la charge sous forme vapeur, et l'autre partie sous forme liquide étant pulvérisée soit à la surface du lit catalytique, soit dans sa masse. La section de préparation de la charge comporte un préchauffage du brut réduit atmosphérique et du gas-oil lourd de recyclage suivi d'un flash. La fraction vaporisée dans la tour de flash constitue la phase gazeuse, tandis que la partie liquide est ensuite traitée dans une colonne de distillation sous vide; on sort en tête un distillat sous vide qui, après préchauffage est utilisé comme charge liquide.

Dans les unités de 1956, les fractions liquide et gazeuse ainsi obtenues sont envoyées en mélange dans la même canalisation vers le réacteur. La charge mixte entre dans le lit catalytique confiné par un cône métallique ouvert vers le bas, obligeant l'alimentation hydrocarbonée et les granulés de se mélanger au mieux. La charge traverse alors le lit catalytique sans suivre de cheminement préférentiel. Les effluents de la réaction sont séparés du catalyseur cokefié, à la partie inférieure du lit catalytique par des canaux de désengagement; ils passent après condensation partielle au cours d'une trempe destinée à bloquer le processus de polymérisation des espèces insaturées, à la section de fractionnement et de traitement des gaz où distillations et purifications variées fournissent les diverses coupes. Avant de quitter le réacteur, le catalyseur doit être débarrassé des hydrocarbures qu'il entraîne par adsorption à la surface des composés lourds précurseurs de coke. Pour ce faire, on met en œuvre, un entraînement de ces hydrocarbures à la vapeur, injectée à la partie inférieure du réacteur. Cette vapeur circule à contre-courant avec le catalyseur et est éliminée vers le train de fractionnement. Puis après avoir traversé un nouveau joint de vapeur d'eau, le catalyseur descend par gravité vers la zone supérieure du régénérateur où il entre en contact à contre-courant avec l'air de combustion alimenté à l'aide d'une soufflante. Il gagne ensuite la zone intermédiaire où la combustion du coke se poursuit à co-courant. La chaleur emportée par les fumées peut être récupérée à 75 % et utilisée dans les régénérateurs en aval, avant leur rejet dans l'atmosphère. Dans les anciennes unités, l'échauffement du catalyseur est maintenu dans des limites compatibles avec sa stabilité thermique et la bonne marche de la section réactionnelle, au moyen des circuits de refroidissement produisant de la vapeur d'eau à haute pression, situés dans la zone de combustion à co-courant du régénérateur.

Dans les unités plus récentes, ces échangeurs internes ont été remplacés par des réfrigérants externes au régénérateur, permettant un réglage plus précis de la température finale du catalyseur après régénération. Après désengagement des granulés des fumées de combustion, le catalyseur se retrouve au pot élévateur d'où il recommence le cycle. Selon la taille des unités, le débit du catalyseur peut varier entre 200 et 1000 t / h et sa circulation n'est pas sans poser des problèmes de maintenance aigus liés à l'attrition des granulés et à l'abrasion des divers appareillages et tuyauteries. Les fines du catalyseur sont éliminées régulièrement grâce à un circuit de séparation annexe. Pour cette opération, une faible quantité du catalyseur, soit 5 % de la circulation totale est soutirée du séparateur-accumulateur pour passer à travers un élutriateur dans lequel les granulés

tombant en chute libre sont triés selon leur taille, par un courant ascendant des fumées de combustion dont la vitesse est contrôlée. Les fumées entraînent avec elles, des particules de faibles dimensions qui sont séparées dans un dépoussiéreur. Les pertes en catalyseur sous forme de fines demeurent faibles et comprises entre 0.01 et 0.03 % en poids du débit de circulation.

### 3) Modèle du procédé de craquage catalytique à lit fluide

Le transport pneumatique du catalyseur dans le procédé TCC Air Lift, ne permet toutefois, d'atteindre que des vitesses de circulation encore modestes; la durée totale du cycle du catalyseur est de l'ordre de l'heure. Or l'état du catalyseur et la quantité de coke déposée sur ce dernier, dépendent de son temps de séjour dans le réacteur. Pour une vitesse spatiale, l'activité que manifeste le catalyseur, augmente avec le taux de circulation ( $r$ ) et par suite avec le débit du catalyseur à l'entrée du réacteur. C'est ainsi qu'on a conçu, l'intérêt que présente un procédé offrant des possibilités de réaliser des vitesses de circulation beaucoup plus élevées. Cette idée, jointe au fait que le développement du craquage en lit mobile se heurtait à la résolution d'un nombre des problèmes complexes, justifie donc le fait que la «Standard Oil of New Jersey» s'est efforcée, de développer une solution originale basée sur l'utilisation d'un lit catalytique fluidisé.

Le procédé de craquage catalytique en lit fluide est le plus répandu et son principe est basé sur l'usage des catalyseurs sous forme de poudre, finement divisés et ayant 20 à 150  $\mu$  de diamètre maintenus en suspension dans un gaz à travers l'unité, l'ensemble affecte le comportement thermodynamique d'un fluide d'où le nom sous lequel est désigné le procédé. La phase gazeuse est constituée dans le réacteur par la charge hydrocarbonée vaporisée et dans le régénérateur par l'air de combustion. Les premiers résultats obtenus sur un catalyseur finement divisé en suspension en phase hydrocarbonée liquide conduisirent rapidement les chercheurs de «Esso Research» à s'intéresser, dès le début de la deuxième guerre mondiale, aux systèmes gaz-solide. Devant les besoins énormes en essences aviation que nécessitaient les opérations militaires de l'époque, le gouvernement américain demanda alors à différentes sociétés à mettre en commun leurs connaissances sur le craquage catalytique. Ce fut la recommandation 41 qui devait associer dans cette recherche, la Standard Oil of New Jersey, Kellogg, la Standard Oil of India, l'Anglo-Iranian, Shell, Texaco et Universal Oil Products (UOP).

La première unité en lit fluide fut mise à feu en 1942, à la raffinerie Esso de Baton Rouge (Louisiane). Dans cette installation industrielle dite, modèle I ou «up flow», le catalyseur était maintenu en suspension et entraîné, soit par des vapeurs d'hydrocarbures au réacteur, soit par l'air de combustion au régénérateur. La totalité de la charge de catalyseur traversait de bas en haut le réacteur et le régénérateur; la séparation en phase gazeuse et particules solides intervient dans des dispositifs externes à l'un ou l'autre de ces appareillages du fait que la vitesse des gaz transporteurs était très élevée à l'intérieur.

Mais en 1944, les progrès techniques réalisés conduisaient au modèle II ou «down flow». La vitesse de gaz transporteurs s'avère alors suffisamment réduite dans le réacteur et le régénérateur pour qu'une séparation en deux phases intervienne. L'une de deux phases est dite dense et où les gaz bouillonnent dans un lit catalytique, et l'autre est dite phase diluée, au sein de laquelle la quantité du catalyseur demeure faible. Une véritable interface comparable à celle d'un liquide en ébullition sépare les deux phases. L'état de fluidisation atteint, permet au mélange de gaz-solide de s'écouler comme un liquide homogène dans les conduites de circulation entre réacteur et régénérateur. Le débit de circulation du catalyseur est ainsi fortement accru, la chaleur dégagée au régénérateur est rapidement transportée au réacteur et les serpentins ne sont plus nécessaires.

En 1947, apparaissent les unités modèle III de Kellog, analogue dans leur principe au modèle II de «Esso Engineering», mais où réacteur et régénérateur opérant à pression plus basse, se trouvaient au même niveau; ce qui permettait de réduire de manière nette, la hauteur de l'unité et par suite le coût des superstructures, facilitant ainsi la maintenance des installations.

À partir de 1951, «Esso Engineering» lance un procédé modèle IV, pour lequel investissements et coût opératoire sont encore réduits; celui-ci devrait concrétiser rapidement la suprématie des procédés à lit fluidisé qui représentent actuellement entre 85 et 90 % de la capacité de craquage.

D'autres procédés en lit fluidisé sont aussi cités dans la littérature; il s'agit du:

- (i) procédé «ortho flow» de Kellog (1951), où réacteur et régénérateur sont superposés et reliés par des tubes de transfert rectilignes, ce qui diminue nettement les investissements;
- (ii) le procédé «Universal Oil Products» mis en œuvre dans les unités dites compactes.

«Stacked Units» (1947) qui se caractérise par un réacteur situé immédiatement au-dessus du régénérateur lequel fonctionne sous pression;

(iii) et le craquage catalytique en lit fluide à deux étapes de Shell «Shell two stages FCC» qui fut divisé en vue d'une grande flexibilité dans la distribution des produits en fonction du besoin (SPEIGHT, 1991; DECROOCQ et coll., 1978).

### 3.5.3 Chimie du craquage catalytique

#### 1) Craquage catalytique des paraffines

Les réactions qui apparaissent lors du craquage catalytique sont complexes. Par craquage primaire et secondaire, les paraffines conduisent à un mélange d'hydrocarbures saturés (paraffines) et insaturés (oléfines) comportant au minimum 3 atomes de carbone. L'activation catalytique entraîne préférentiellement la rupture des liaisons C-C internes de la molécule paraffinique. La production des gaz incondensables (méthane, éthane, éthylène) résulte de l'attaque des liaisons externes et demeure très faible. Les catalyseurs de craquage sont capables de provoquer l'isomérisation du squelette carboné linéaire. Dans le craquage catalytique, les principales familles d'hydrocarbures se classent dans l'ordre de réactivité décroissante suivant:

oléfines > alkylaromatiques > naphtènes > paraffines > aromatiques polycondensés.

Le rapport molaire entre paraffines et oléfines qui est théoriquement de 1 dans l'étape de craquage primaire (puisque'une paraffine lourde fournit une paraffine légère et une oléfine), varie d'une part, avec le poids moléculaire des effluents, et d'autre part avec la nature du catalyseur. On assiste aussi à une intervention plus ou moins marquée selon le catalyseur utilisé, de réactions de transfert d'hydrogène entre deux oléfines pour donner d'une part, une paraffine et, d'autre part une molécule plus insaturée comme une dioléfine; cette dernière entre alors par oligomérisation et cycloaddition dans le processus de formation des polyaromatiques et du coke. Les réactions de transfert en faisant apparaître des entités hautement réactionnelles, ont donc pour effet de saturer les coupes légères avec formation complémentaire de produits lourds fortement déshydrogénés.

La rupture de la chaîne carbonée ne se fait pas au hasard comme il en est le cas dans le craquage thermique; elle apparaît à des endroits bien définis de la molécule paraffinique : les paraffines tentent de craquer vers le centre de la molécule et les longues chaînes craquent simultanément en plusieurs endroits. Les n-paraffines craquent habituellement à partir du carbone  $\gamma$  de la chaîne. Le craquage catalytique des iso-paraffines est plus facile que celui des n-paraffines et produit des paraffines et oléfines (CORMA et coll., 1983). La rupture se réalise entre les atomes de carbone de la chaîne qui sont respectivement en position  $\beta$  et  $\gamma$  par rapport à un carbone tertiaire. Contrairement au craquage thermique, la production des produits en  $C_3$  et  $C_4$  est importante que celle de produits en  $C_1$  et  $C_2$ . Comme dans le craquage thermique, les grosses molécules craquent plus rapidement que les petites. Cependant, les paraffines ayant plus de 6 atomes de carbone peuvent entreprendre un réarrangement de leur squelette carboné avant de craquer et, une déshydrogénation peut apparaître en donnant des aromatiques et d'hydrogène (SPEIGHT, 1991).

## 2) Craquage catalytique des oléfines

Les oléfines constituent la classe la plus réactive des hydrocarbures dans le craquage catalytique et tentent de craquer de 1000 à 10 000 fois plus vite que dans le craquage thermique (SPEIGHT, 1991). Les réactions que subissent les oléfines sont de second ordre; au départ les oléfines sont produites par le craquage de tous les autres hydrocarbures. La forte teneur en paraffines observée dans les effluents, démontre l'existence des réactions de transfert d' $H_2$ , responsable de la saturation partielle des oléfines issues du craquage. On note aussi des réactions d'isomérisation entraînant la ramification des molécules linéaires et la migration des doubles liaisons le long de la chaîne carbonée. Comme les paraffines, les iso-oléfines craquent plus vite que les n-oléfines.

## 3) Craquage catalytique des naphènes

Les naphènes craquent plus vite que les paraffines mais moins vite que les oléfines lors du craquage catalytique. Le craquage des naphènes apparaît aussi bien au niveau du cycle qu'au niveau des chaînes latérales pour donner des oléfines et des paraffines. La production de produits en  $C_1$  et  $C_2$ , est relativement faible. Le craquage implique l'ouverture préalable des cycles carbonés, ensuite la déshydrogénation s'ensuit pour donner naissance à des cycles insaturés.

#### 4) Craquage catalytique des aromatiques

Les hydrocarbures polycondensés ne comportant pas de chaîne latérale s'avèrent, grâce à la grande stabilité que leur confère le noyau benzénique, quasi réfractaires au craquage. Dans les conditions réactionnelles habituelles, quand ces aromatiques craquent, une partie substantielle de leur conversion représente le dépôt de coke. Les alkylaromatiques craquent en aromatiques et en oléfines. La rupture intervient principalement au niveau des cycles; le tronçonnage de la chaîne aliphatique latérale avec production de  $\text{CH}_4$  se révèle peu importante. La séquence de la formation de coke à partir des aromatiques se résume par l'adsorption et la réaction des ces aromatiques à la surface sur catalyseur pour former des ions non saturés susceptibles de se recombinaison et donner naissance à des polymères. Les réactions secondaires de déshydrogénation et de condensation de polymères favorisent la formation de coke (APPLEBY et coll., 1962).

Quatre sortes de coke ont été mentionnées dans le craquage catalytique mais le plus dominant est le coke contaminant résultant des réactions de déshydrogénation en présence du Ni (FISHER et coll., 1987). AIMOTO et coll. (1991) ont expliqué la pyrolyse en présence d'un catalyseur à base de Ni par deux étapes : (1) le craquage des hydrocarbures, et (2) le transfert d'hydrogène via un catalyseur d'un donneur d'hydrogène (asphaltènes) aux oléfines de l'huile craquée. Le résumé de principales réactions de diverses familles d'hydrocarbures intervenant lors du craquage catalytique est dans l'annexe B<sub>7</sub>.

### 3.6 Hydrocraquage

L'hydrocraquage consiste en un procédé de craquage à des températures qui varient entre 350 - 450 °C, sous forte pression allant de 70 à 140 bars. La présence d'hydrogène dans le milieu réactionnel réduit significativement la formation de coke et favorise la production des produits liquides (SANFORD, 1993). L'hydrocraquage est le procédé par excellence pour la production du gazole de grande qualité et du kérosène.

### 3.6.1 Chimie de l'hydrocraquage

Durant l'hydrocraquage, bien que beaucoup des réactions s'effectuent simultanément, le mécanisme reste similaire à celui du craquage thermique avec en plus l'action de l'hydrogène. On distingue 4 réactions essentielles : (1) réaction de craquage, (2) réaction d'hydrogénation par l'hydrogène moléculaire, (3) réaction d'hydrogénation par le transfert d'hydrogène, (4) réactions de polymérisation et de condensation (BELINKO et coll., 1988) dans (PHILLIPS et coll., 1988).

La chimie de l'hydrocraquage de fractions lourdes est basée essentiellement sur la fission radicalaire des liaisons, couplée à l'hydrogénation (BUTZ et coll., 1995), inhibant ainsi la formation de coke et les réactions secondaires (BUNGER, 1985). L'hydrogène voit sa solubilité augmenter dans l'huile lourde par élévation de la température et la pression d'hydrogène. Le  $H_2S$  généré par la réaction réagit comme un catalyseur homogène pour le transfert d'hydrogène (CASTELLANOS et coll., 1993) et (LEPAGE et coll., 1990). D'autres interprétations ont été avancées pour expliquer l'activation de l'hydrogène lors du traitement : (1) l'activation directe de la liaison H-H par collision directe avec les radicaux du milieu liquide possédant suffisamment d'énergie, (2) l'hydrogénation par les aromatiques péricondensés agissant comme donneur d' $H_2$ , (3) l'activation par les sulfures de nickel et de vanadium, générés par la démetallisation de la charge (LEPAGE et coll., 1990). L'hydrogénation transforme les oléfines et les polycycliques respectivement en hydrocarbures paraffiniques et monocycliques (SPEIGHT, 1991). L'une des plus importantes réactions en hydrocraquage est l'hydrogénation partielle des aromatiques polycycliques, suivie de la rupture des cycles saturés formant des aromatiques monocycliques.

### 3.7 **Procédé d'hydrocraquage avec solvant donneur d'hydrogène**

L'addition d'un solvant donneur d'hydrogène à la charge sous pression d'hydrogène permet d'assurer une conversion profonde que le permettrait la seule pression d'hydrogène. Mentionnée dès 1933 en liquéfaction du charbon, l'intervention des solvants donneur d'hydrogène ne fut brevetée pour le traitement des résidus pétroliers qu'en 1947 (U.S. patent 242 6929, 1947). Mais les travaux les plus subséquents furent réalisés par VARGA puis à partir de 1950 par Esso R & D. Un schéma simplifié des procédés de type solvant donneur d'hydrogène se trouve dans l'annexe B<sub>8</sub>.



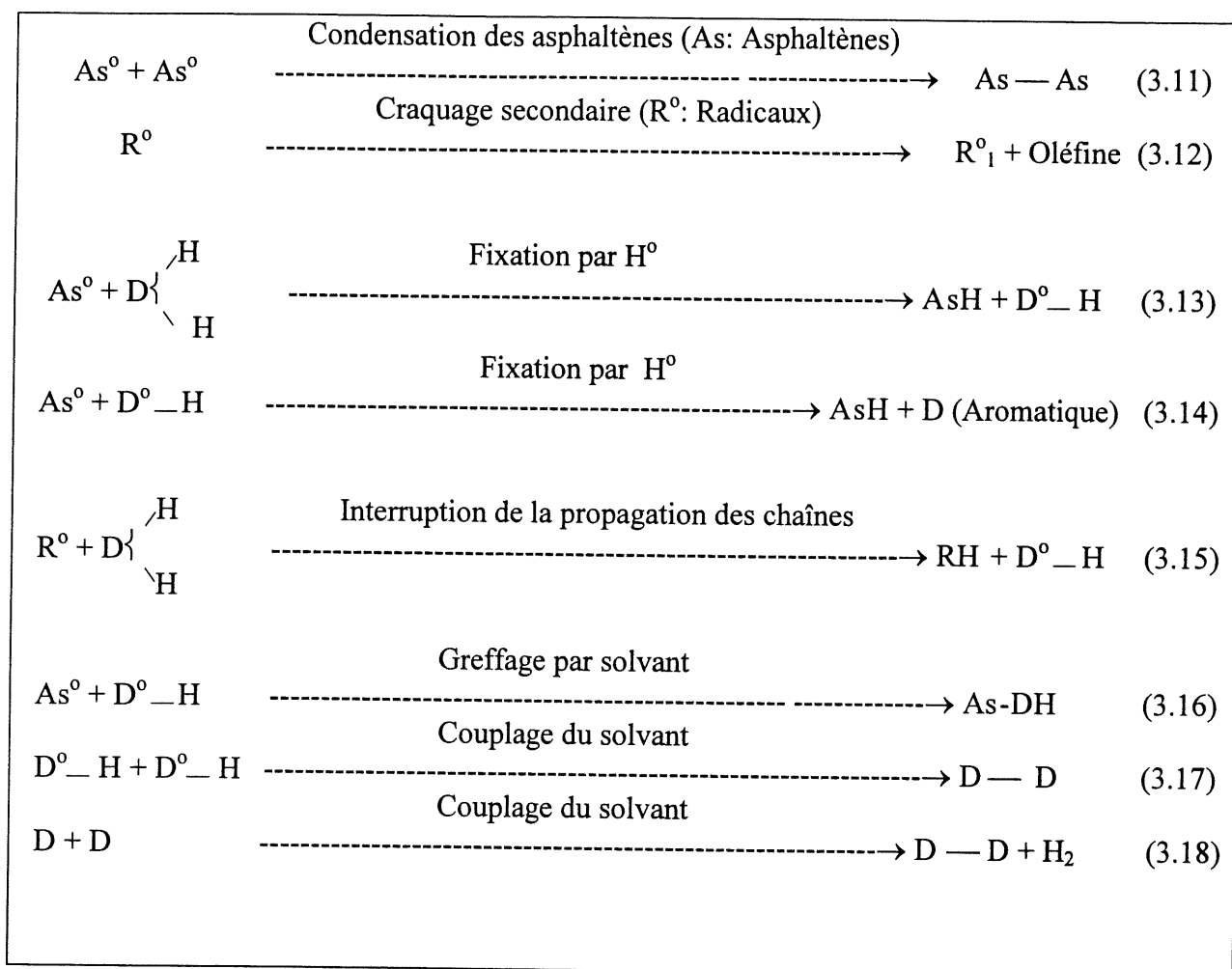
C'est un procédé qui semble convenir à la conversion des huiles lourdes bien plus faciles à craquer que les résidus des pétroles conventionnels. Les différents procédés de ce genre se différencient par les conditions opératoires et la nature des solvants. Le solvant donneur d'hydrogène est une coupe riche en hydrocarbures aromatiques péricondensés, partiellement hydrogénée, du type, dihydroanthracène, dihydrophénanthrène, tétraline etc. dont les molécules possèdent des atomes d'hydrogène très labiles, capables de réagir avec tous les radicaux du milieu environnant. Les schémas de tels procédés comportent, un four, un réacteur et 2 sections dont l'une pour le fractionnement et l'autre pour l'hydrogénation du distillat recyclé au niveau du four.

Pour maintenir le solvant en phase liquide, la pression appliquée doit être suffisante. L'augmentation de la pression partielle d'hydrogène améliore le rendement en distillats et la qualité des résidus: la teneur en soufre et la viscosité sont plus faibles que celles des opérations thermiques simples. Le transfert d'une quantité notable d'hydrogène du solvant donneur tant aux distillats qu'aux résidus, modifie le rendement des divers produits ainsi que leur qualité par rapport à ce qu'on peut obtenir en viscoréduction et en hydroviscorédiction. Le rendement en gaz est relativement faible par rapport au rendement en essence, la teneur en impuretés (S et N) des gaz et distillats est légèrement élevée, les distillats sont moins oléfiniques, mais devront subir les mêmes traitements de finition que les produits de viscoréduction et d'hydroviscoréduction. Les rendements en résidus ainsi que leur qualité sont sensibles à la nature du solvant et surtout au rapport charge / solvant donneur et à la quantité d'hydrogène labile transporté par le donneur.

### 3.7.1 Chimie de l'hydrocraquage avec solvant donneur d'hydrogène

Par effet de captation et de dilution, le solvant diminue la concentration en radicaux hydrocarbonés lourds dans le milieu réactionnel et ralentit leur condensation. L'hydrogène labile peut pareillement capter les radicaux de plus faibles poids moléculaires issus des réactions de craquage et, diminuer ainsi le craquage secondaire et la production de gaz qui s'en suit. Globalement, le solvant donneur ralentit la conversion et la rend plus sélective; il faut donc opérer soit à température élevée, soit de préférence avec un temps de résidence plus long. Pareillement aux composés accepteurs de la charge, le solvant donneur d'hydrogène peut également réagir avec lui-même ou avec la charge par couplage ou par greffage.

Les mécanismes probables de conversion d'une charge constituée d'asphaltènes en présence d'un solvant donneur d'hydrogène, sont résumés par les réactions suivantes (LEPAGE et coll., 1990):



### 3.8 Hydrocraquage catalytique

L'addition d'un catalyseur au milieu réactionnel conduit à une chimie plus complexe que celle observée précédemment dans les procédés d'hydroviscoréduction ou du solvant donneur d' $H_2$ . La présence du catalyseur initie, accélère ou inhibe une gamme des réactions compétitives qui interviennent parallèlement ou consécutivement.

### 3.8.1 Principe de l'hydrocraquage catalytique

Industriellement, la charge est hydrogénée dans un four avant d'être envoyée dans la section réactionnelle. Selon les variantes, la section réactionnelle peut comporter un ou plusieurs réacteurs et peut être équipée ou non d'un recyclage d'une fraction du catalyseur. Ce recyclage partiel de l'additif implique qu'il ait été séparé du résidu dans lequel il se trouvait en suspension. À cet effet, plusieurs techniques de séparation ont été proposées: décantation, précipitation par solvant, filtration, centrifugation; leur intérêt respectif dépend des caractéristiques du solide et de son coût. Après la réaction, le résidu (brai) contenant le catalyseur est séparé des autres produits via un séparateur à chaud. Dans le séparateur à froid qui suit, les gaz sont séparés des autres produits de la réaction qui vont entrer dans une colonne de distillation où ils subissent un fractionnement pour leur répartition en essence, gazoil etc. L'hydrogène est séparé des autres gaz et recyclé pour l'hydrogénation de la charge avant son entrée dans le four. Un exemple du schéma de l'hydrocraquage en présence d'additifs catalytiques est présenté dans l'annexe B, pour illustration.

Les principales réactions ayant lieu lors de l'hydrocraquage catalytique se résument par:

- (1) l'hydrogénation partielle ou totale des noyaux aromatiques et des hétérocycles;
- (2) l'hydrodémétallisation (HDM);
- (3) la désagrégation des asphaltènes;
- (4) et l'hydrodécarbonisation (HDCC).

À ces réactions diverses activées par le catalyseur, viennent s'ajouter toutes les réactions déjà présentées, et qui existent dans la phase homogène ou hétérogène entourant le catalyseur. Les catalyseurs d'hydrocraquage sont caractérisés par la présence de deux fonctions: (1) l'hydrogénation, et (2) le craquage fonctionnant d'une façon simultanée ou séquentielle sur la charge (WARS, 1993):

#### (i) Catalyseurs d'hydrogénation

- Métaux du groupe VIII et VIb

(ii) Catalyseurs de craquage

- Supports amorphes et zéolites
- Zéolites
- Oxydes amorphes et zéolites.

3.8.2 Chimie de l'hydrocraquage catalytique

L'hydrocraquage catalytique est basé sur la chimie de l'ion carbonium du craquage catalytique, couplée à la chimie d'hydrocraquage. Presque toutes les réactions de craquage catalytique prennent place mais la présence de l'hydrogène inhibe certaines réactions dites secondaires. La température de la réaction et la relation entre l'acidité et l'activité de l'hydrogénation-déshydrogénation sont principalement responsables de la distribution des produits. LONGLOIS et coll. (1966) dans CHOUDHARY et coll. (1975), ont démontré que l'hydrocraquage catalytique des paraffines, cycloparaffines et alkylaromatiques produit les mêmes composés que le craquage catalytique; des différences apparaissent lorsque les réactifs sont des aromatiques polycycliques.

1) Réaction des paraffines

L'hydrocraquage catalytique des paraffines commence par la formation des oléfines sur les centres métalliques et la formation des ions carbonium à partir des oléfines sur les centres acides. Les oléfines étant les précurseurs d'ions carbonium, elles peuvent être hydrocraquées plus facilement que les paraffines. Le craquage catalytique suivi de l'hydrogénation pour former les iso-paraffines apparaît comme la première réaction des paraffines (VOORHIES et coll., 1963) dans (CHOUDHARY et coll., 1975). D'autres réactions telles que le clivage des liaisons C-C, le transfert d'hydrogène, hydrogénation-déshydrogénation, isomérisation et cyclisation ont lieu avec des degrés d'importance variables.

## 2) Réaction des cycloparaffines

La réaction de craquage typique des cycloparaffines est le clivage de ses groupes alkyles ou méthyles sans affecter sévèrement l'anneau. Cette réaction donne un produit non cyclique et un autre cyclique. Normalement le produit non cyclique est un isobutane (BEECHER et coll., 1968) dans (CHOUDHARY et coll., 1975). À haute sévérité, la réaction peut provoquer l'ouverture du cycle en attaquant une ou plusieurs des liaisons C-C de ce dernier.

## 3) Réactions des alkylaromatiques

L'hydrocraquage catalytique des alkylaromatiques produit plusieurs réactions: isomérisation, hydrodésalkylation, ramification et cyclisation. En général, les produits issus de l'hydrocraquage catalytique des aromatiques ont une grande variation et une dépendance significative de la structure des réactifs (CHOUDHARY et coll., 1975).

## 4) Réaction des polyaromatiques

Les principales réactions d'hydrocraquage catalytique des aromatiques polycycliques sont l'hydrogénation, l'isomérisation et le craquage (CAWLY dans CHOUDHARY et coll., 1975). Les produits obtenus sont différents de ceux obtenus via le craquage catalytique des polyaromatiques. Cette différence s'explique par l'effet d'hydrogénation du catalyseur et l'excès d'hydrogène dans l'hydrocraquage. Après hydrogénation, ces aromatiques réfractaires au craquage catalytique sont convertis en naphtènes faciles à craquer à haute sévérité (CHOUDHARY et coll., 1975).

L'emploi de catalyseur dans l'hydrocraquage, l'hydrodésulfuration, l'hydrodémétallisation de résidus pétroliers et l'hydrogénation est limité par la contamination des sites actifs provoquée par la formation de coke et le dépôt des métaux. Pour remédier à cette désactivation et assurer une conversion convenable dans le temps, les industriels augmentent la sévérité au fur et à mesure que la conversion croît. Malheureusement, cette augmentation de la sévérité a les mêmes effets cinétiques sur les réactions secondaires indésirables; ce qui empêche le contrôle de la sélectivité.

Le rendement en produits légers dans l'hydrocraquage thermique ne dépend que de la sévérité. La présence d'hydrogène sous pression dans le processus, participe timidement à l'inhibition de la formation de coke et du gaz. Par contre, en présence des catalyseurs d'hydrogénation dispersés (comme le  $\text{MoS}_2$ ), l'action de suppression ou d'inhibition de la formation de coke se voit considérablement améliorée (HECK et coll., 1992).

### **3.9 Généralités sur les catalyseurs de raffinage**

La présence d'un catalyseur ne modifie en rien les possibilités réactionnelles d'un système chimique qui sont fixées par la thermodynamique. Par contre, la catalyse hétérogène constitue une méthode d'activation des mélanges réactionnels thermodynamiquement instables mais dont la cinétique d'évolution est particulièrement lente du fait de l'inertie chimique qui les frappe.

Dans une réaction catalytique hétérogène, on distingue classiquement cinq étapes élémentaires successives: (1) transport des réactifs de la phase homogène, gazeuse par exemple, à la surface du catalyseur (diffusion), (2) adsorption équilibrée des réactifs sur certains sites spécifiques de la surface pour donner lieu à des intermédiaires chimisorbés, (3) réaction chimique en phase adsorbée entre ces entités intermédiaires, (4) désorption des produits de la réaction, et (5) élimination de ces derniers vers la phase homogène (diffusion).

Le rendement en coke peut atteindre dans les conditions usuelles du craquage, 5 % en poids de la charge. En se déposant ainsi à la surface du catalyseur, le coke contribue, en vertu de ses propres caractéristiques chimiques, à modifier la qualité des sites actifs et à masquer une proportion de ceux-ci aux réactifs. Afin de maintenir les propriétés cinétiques du catalyseur à un niveau acceptable, il apparaît nécessaire de procéder à l'élimination fréquente du coke produit. C'est la régénération du catalyseur qui s'effectue par combustion ménagée en présence d'air vers 600-650 °C, des dépôts qui sont transformés par la suite en gaz tels que:  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , vapeur d'eau.

### 3.9.1 Propriétés fondamentales d'un catalyseur

Un catalyseur industriel doit manifester en premier lieu une activité élevée dans la conversion de la charge envoyée dans la section réactionnelle en augmentant la vitesse des réactions chimiques impliquées. On attend aussi du catalyseur une sélectivité permettant de réaliser avec un rendement pondéral optimal, la conversion de la charge en effluents valorisables, tout en minimisant autant que possible l'apparition des sous-produits souvent gênants et nuisibles.

Mais un catalyseur formulé de manière à posséder une activité et une sélectivité requises, doit encore, pour présenter un intérêt réel, conserver ces propriétés durant le temps de fonctionnement compatible avec une exploitation commode et rentable. Il importe pour ce faire que la stabilité thermique et la résistance aux agents chimiques du catalyseur, soient particulièrement élevées.

Par ailleurs, les caractéristiques cinétiques d'un catalyseur se déprécient dans le temps à cause du dépôt à sa surface des sous-produits solides tels que le coke, dépôt dû aux transformations chimiques des hydrocarbures. La dépréciation des caractéristiques cinétiques d'un catalyseur a comme effet, la descente au-dessous d'un seuil critique, de son activité et de sa sélectivité. Le catalyseur doit donc avoir un caractère régénérable permettant de restaurer, tout ou partie de ses vertus initiales par un traitement approprié. L'opération de régénération est à répéter dans le temps, et à intervalles réguliers afin d'obtenir une longue vie du catalyseur.

Outre, l'activité, la sélectivité, la stabilité et la régénérabilité du catalyseur qui sont sur le plan de performance les qualités d'un catalyseur industriel, d'autres propriétés jouent aussi un rôle très important dans la conception. Parmi celles-ci, il convient de citer les propriétés mécaniques (résistance à l'écrasement, à l'érosion, à l'attrition, et à l'abrasion) et thermiques (conductibilité thermique: opération conduite au travers de la masse catalytique en lit fixe; et chaleur spécifique: volant thermique donc la charge du catalyseur en lit mobile caractérisé par sa chaleur spécifique).

Les propriétés mécaniques assurent la tenue granulométrique du catalyseur dans les conditions du procédé et minimisent l'apparition des fines qui se produisent par écrasement lorsque le catalyseur demeure immobile (en lit fixe) et par attrition lorsqu'il est en mouvement (lit mobile).

Une formation excessive de ces fines gêne l'écoulement des réactifs et provoque une perte de l'agent activant du fait que les particules de granulométrie non conforme seront entraînées avec les effluents réactionnels.

Les propriétés thermiques quant à elles interviennent dans la résolution des problèmes posés par les échanges de chaleur. Les réactions chimiques étant rarement athermiques, il s'avère en effet nécessaire de soustraire ou d'apporter au réacteur, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée dans la transformation mise en œuvre.

Enfin, parmi les qualités d'un catalyseur, il faut aussi mentionner son prix qui conditionne sa réussite commerciale, la règle d'or étant de proposer un produit performant au meilleur coût (DECROOCQ et coll., 1978).

### 3.9.2 Catalyseurs conventionnels de craquage

Les premiers catalyseurs utilisés industriellement ont été des argiles naturelles de type bentonite dont le constituant principal est la montmorillonite, silicate d'aluminium hydraté renfermant un peu de magnésie. Il était alors nécessaire de procéder à leur activation par attaque acide. Celle-ci entraîne des modifications importantes dans les propriétés physiques et chimiques de ces argiles: accroissement de leur surface spécifique et de leur porosité, provoqué par la dissolution d'atomes d'aluminium et de magnésium qui s'accompagne de la création par échange ionique, des sites superficiels favorables aux réactions de craquage des hydrocarbures. Ces catalyseurs manifestent une grande sensibilité à l'empoisonnement par les dérivés soufrés contenus dans les charges pétrolières; on s'est donc adressé ultérieurement à des kaolinites ou montmorillonites soigneusement épurées par un traitement de leurs contaminants métalliques.

Les argiles naturelles ont été très rapidement supplantées par des catalyseurs synthétiques dont le premier fût mis au point vers 1940 dans les laboratoires de «Houdry Process Corporation». Constitués des aluminosilicates amorphes, les catalyseurs synthétiques donnent des essences à haut indice d'octane et présentent une stabilité thermique et une résistance mécanique à l'attrition et à l'érosion qui rendent, en dépit de leur prix élevé, plus attrayants que les argiles acidifiées.



Outre les aluminosilicates, il convient de signaler que diverses autres combinaisons d'oxydes métalliques ont été expérimentées dans les conditions opératoires du craquage catalytique (alumine-oxyde de bore, silice-zircone etc.). À cet égard, l'une des formulations les plus importantes unit la silice à la magnésie (catalyseur SM 30 de Davison). Les catalyseurs ainsi synthétisés ont un comportement qui s'apparente à celui des argiles naturelles acidifiées et leur stabilité est médiocre. Ils sont généralement en service dans les unités qui visent la production des distillats moyens à partir des coupes lourdes. Les données technologiques qui reposaient jusqu'alors sur les catalyseurs conventionnels ont été transformées en 1962, du moins en ce qui concerne la fabrication d'essences, par l'apparition d'une troisième génération des catalyseurs à base d'aluminosilicates cristallisés ou zéolites qui existent pour certains de ceux-ci, à l'état naturel (mordénites, faujasites).

### 3.9.3 Catalyseurs zéolitiques de craquage

Comme les alumino-silicates amorphes, les zéolites sont constituées d'une charpente des tétraèdres unis par leurs sommets et centrés sur un atome de silicium ou sur un ion aluminium tétravalent. Mais les zéolites, de nature cristalline, sont de plus caractérisées par une organisation tridimensionnelle à longue distance, réalisée par la répétition des motifs structuraux identiques.

La préparation des zéolites synthétiques, découverte par Barrer et dont la mise en œuvre est l'apanage de l'Union Carbide (Division Linde), s'effectue généralement à partir d'une solution de silicate et d'aluminate de sodium en milieu fortement basique ( $\text{pH} = 12-13$ ). Le mélange est alors chauffé vers  $100$  à  $125^\circ\text{C}$  pendant 5 à 10 heures; après refroidissement et filtration, les cristaux formés sont lavés et séchés vers  $150^\circ\text{C}$ . Le produit obtenu se présente sous forme d'une poudre blanche finement divisée dont les caractéristiques dépendent fortement de conditions opératoires dont la concentration en sels, le pH de la solution, la température.

### 3.9.4 Catalyseurs d'hydrocraquage

Les métaux de groupe VIII et VIb combinés aux supports acides sont considérés comme les catalyseurs actifs d'hydrocraquage. Cependant, leur usage est limité par la présence de soufre.

Des études ont démontré que les sulfures de molybdène et de tungstène ont une stabilité et une certaine activité d'hydrocraquage et l'ajout d'éléments tels que le Ni, le Co, améliore leur activité.

Dans l'hydrocraquage catalytique, de nombreuses réactions en série ou en parallèle prennent place: élimination des hétéroatomes, hydrocraquage, saturation, isomérisation etc. Plusieurs processus sont conçus pour une ou plusieurs réactions souhaitées. Cette sélectivité en produits recherchés peut être influencée par les paramètres de fonctionnement et par le choix du catalyseur. La nature et le promoteur greffé sur le catalyseur jouent un rôle principal dans sa sélectivité. Les catalyseurs à base de Mo et Co sont plus sélectifs pour l'hydrodésulfuration (HDS). Ceux à base de Ni et Mo sont plus sélectifs pour l'hydrodéazotation (HDN) et l'hydrogénation. Cette sélectivité s'améliore lorsque le Ni et le Mo sont trempés dans le support d'alumine. L'ajout des éléments suivants: Si et P, améliore significativement l'acidité catalytique.

#### 1) Catalyseurs conventionnels supportés

Lorsque les supports acides sont utilisés dans les catalyseurs à base de Ni et de Mo, chose obtenue par l'usage de la silice et de l'alumine ou l'incorporation des zéolites dans l'alumine, ces catalyseurs deviennent très actifs dans l'hydrocraquage. Avec les catalyseurs à base de sulfure de nickel avec comme support, silice-alumine, une production importante des paraffines à bas poids moléculaire et au taux *iso/norm* élevé, a été constatée. La platine sur silice-alumine qui a une activité assez élevée, donne assez d'intermédiaires que les paraffines légères, minimisant ainsi le taux de gaz par rapport aux produits liquides (MOHANTY et coll., 1990).

STRAUSZ et coll. (1988) ont classé l'activité de certains catalyseurs métalliques introduits sous forme de carboxylates dans la conversion des asphaltènes et l'inhibition de la formation de coke dans l'ordre suivant:  $\text{Cr} < \text{Fe} \approx \text{Sn} < \text{Co} < \text{V} < \text{Mo} < \text{Ni}$ . SHABTAI et coll. (1987) ont rapporté l'effet positif de certains métaux sur les catalyseurs à base de Mo dans l'hydrogénolyse de C-O selon l'ordre suivant:  $\text{Ni} < \text{Pt} < \text{Rb} < \text{Fe} < \text{Pd} < \text{Ir} < \text{Cr} < \text{Co} < \text{Ru}$ .

Les catalyseurs à base de Co-Mo, supportés sur l'alumine se sont avérés plus actifs dans l'hydrocraquage et la désulfuration que les mêmes catalyseurs supportés sur carbone, mais cette activité est moindre dans la démétaillisation (ALTAJAM et coll., 1989) et (RANKEL, 1993).

HISAMITSU et coll. (1987) ont démontré que la présence des agents promoteurs (Co, Mo) fait augmenter simultanément l'activité initiale et la vitesse de désactivation.

SHABTAI et coll.(1994) ont rapporté au terme d'une étude que les catalyseurs super-acides solides tels que le  $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SO}_4$  et le  $\text{ZrO}_2 / \text{SO}_4$  possèdent des activités d'hydrogénolyse plus élevées que ceux à base de sel de fer, imprégnés dans la silice. Une étude d'autres auteurs a permis de classer l'acidité de certains cations métalliques dans un milieu aqueux, selon l'ordre suivant :  $\text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$  (BOSOLO et coll., 1958) dans (SHABTAI et coll., 1994).

## 2) Catalyseurs métalliques dispersés

Dans le passé, les procédés d'hydrocraquage catalytique des huiles lourdes ont été basés sur les catalyseurs supportés. Le développement de ces procédés est limité par la désactivation de ces catalyseurs, rendant ainsi leur durée de vie courte, et leur régénération plus difficile. Récemment plusieurs auteurs ont étudié les catalyseurs métalliques (Mo) dispersés, dans l'hydroconversion des huiles lourdes résiduelles (HECK et coll., 1992, 1993; DELBIANCO et coll., 1993, 1995; LIU et coll., 1993, 1994; STRAUSZ et coll., 1995; LEPERCHEC et coll., 1993).

En effet, il semble à travers ces études que les catalyseurs dispersés présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux catalyseurs conventionnels supportés, couramment utilisés pour améliorer les qualités des charges lourdes: (1) les catalyseurs métalliques dispersés sont moins sujets à la désactivation, donc plus convenables pour les charges lourdes, (2) leur petite taille leur assure un haut degré d'utilisation comme métal catalytique, (3) les limitations diffusionnelles des réactifs sont grandement réduites, (4) l'interaction entre l'huile et l'hydrogène sur la grande surface spécifique de petites particules est maximisée conduisant ainsi à plus d'activité de l'hydrogène et donc à une grande suppression de la formation de coke.

Les constituants métalliques de catalyseurs dispersés sont en général les métaux de transition, surtout le Mo, le Co, et le Fe. Le Mo s'avère très efficace dans la promotion de la conversion en terme de réduction de point d'ébullition, conversion du carbone conradson et désulfuration (CECILE et coll., 1998).

### **3.10 Conclusions**

Les procédés des traitements thermiques tels que le craquage thermique et le craquage catalytique sont de moyens de valorisation des charges lourdes en produits légers (essences et autres), mais sans contrôler la formation des sous-produits comme le coke et les gaz.

L'hydrocraquage avec ou sans donneur d'hydrogène, est le procédé par excellence pour la production du kérosène et du gazole de grande qualité. L'hydrocraquage améliore la quantité et la qualité des produits liquides tout en limitant la production des sous-produits: coke, gaz. En fait, l'ajout d'hydrogène a pour effet immédiat, l'augmentation de la solubilité de l'hydrogène dans la phase liquide, l'hydrogénation des radicaux instables et le contrôle de la déshydrogénation de certains composés. La présence d'un solvant donneur d'hydrogène dilue le milieu des radicaux et participe à leur stabilisation. Par rapport aux procédés thermiques, les produits sont stables.

La valorisation des charges lourdes face à une demande croissante pour les hydrocarbures acceptables environnementalement, a placé le procédé d'hydrocraquage catalytique dans une position de choix. Les récents développements dans le domaine de la catalyse et du procédé d'hydrocraquage, ne font que rendre celui-ci plus performant.

La récupération du catalyseur contenu dans le coke est l'un des objectifs majeurs de tout procédé.

## 4 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

### 4.1 Introduction

La méthodologie est axée sur des caractérisations analytiques par voies solvatique (séparation par solubilité) et chromatographique à élution des solvants, et sur des travaux en autoclave. Les caractérisations analytiques du substrat avant et après la réaction nous permettent de déterminer le degré de conversion. Comme dans tout processus réactionnel, les produits issus de la réaction sont séparés les uns des autres via les techniques de séparation ci-dessous mentionnées: (1) caractérisation par voie solvatique qui permet de séparer les produits de la réaction de l'huile lourde en maltènes, asphaltènes et coke, (2) la caractérisation par voie chromatographique à élution des solvants qui aide à séparer les fractions des maltènes et asphaltènes en différentes sous fractions; alors que les gaz formés lors de la réaction sont analysés au moyen d'un chromatographe GC.

La réaction comme telle est précédée de certains préparatifs tels que: homogénéiser le réactif, charger le réacteur, préchauffer le système de chauffage, régler la pression et le débit d'opération et prétraiter le réactif si requis etc. Dans le souci d'atteindre notre objectif qui est de convertir au maximum les maltènes et les asphaltènes, constituants principaux des résidus lourds qui rendent difficile leur mise en valeur, en produits pétroliers recherchés: saturés (MF1) et mono et di-aromatiques (MF2) valorisables en essences et gazoles, on a adopté les stratégies suivantes:

- (1) procéder préalablement à un prétraitement catalytique en présence d'hydrogène de la charge à traiter, à une sévérité entraînant pas une conversion (à une faible température car la réaction des résidus n'est possible qu'à partir de 380 °C), dans le but de permettre au catalyseur de pénétrer efficacement les micelles de macromolécules de maltènes et d'asphaltènes;
- (2) mener une première dépolymérisation catalytique (hydrocraquage catalytique) de l'huile;
- (3) après séparation de produits de la réaction, recycler les sous-fractions lourdes de maltènes: les sous-fractions de polyaromatiques (MF3) et de polaires (MF4) et procéder à leur hydrocraquage catalytique. La figure 4.1 ci-dessous présente le schéma envisagé à cet effet.

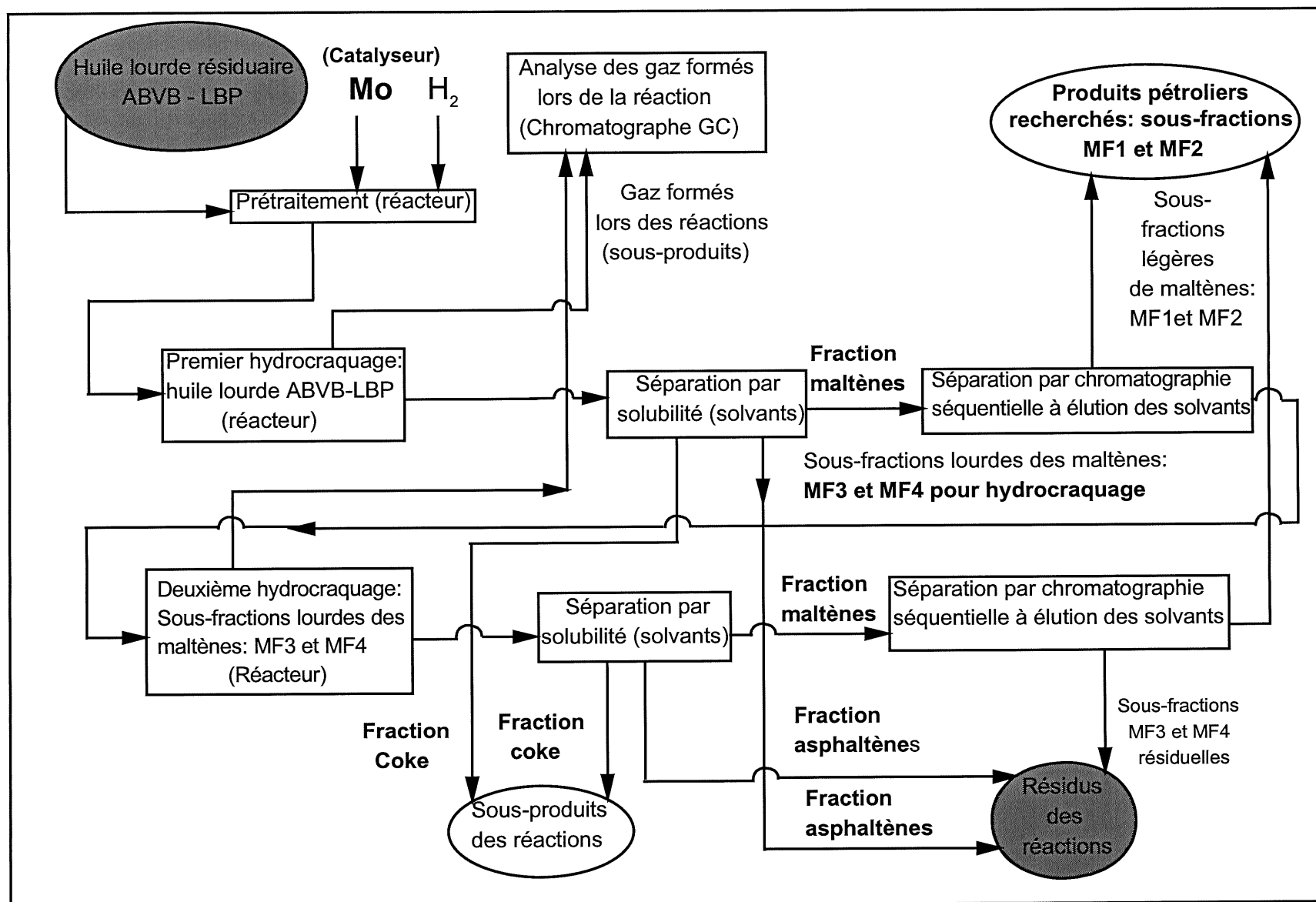


Figure 4.1: Schéma envisagé pour la valorisation de l'huile lourde ABVB - LBP

## 4.2 Caractérisation par solubilité

La caractérisation par voie solvatique est une technique de séparation qui permet de séparer les résidus lourds tels que les huiles lourdes résiduelles difficiles à séparer via les méthodes de distillation, en fractions de maltènes, d'asphaltènes et de coke. À partir d'un échantillon donné de l'huile lourde résiduelle, nous effectuons des opérations de solubilisation et de précipitation par des solvants de qualité approuvée par «American Chemistry Society» provenant soit des compagnies «Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI.», soit d'autres compagnies telles que «Anachemia Ltd., Montreal ou de Liquid Carbonic Inc., Montreal».

### 4.2.1 Séparation des substrats en fractions de maltènes, d'asphaltènes et de coke

La méthode consiste premièrement à solubiliser 20 ou 30g du substrat dans du toluène, solvant qui solubilise seulement les maltènes et les asphaltènes. Le ratio requis est de 1:50. Le ballon contenant le mélange est passé dans un bain aux ultrasons pour que le solvant puisse solubiliser complètement les maltènes et les asphaltènes. On laisse le mélange décanter pendant 12 heures.

Dans la deuxième journée, on procède à l'aide d'un papier filtre en fibres de verre 934AH produit par la compagnie «Whatman Paper Ltd » préalablement pesé, à une filtration sous vide, pour récupérer le coke constitué par les solides insolubles dans le toluène, restés en suspension dans la solution. Recueilli sur le filtre, le coke subi un rinçage avec 200 ml de toluène après quoi il est séché au four à 120 °C pendant une heure avant d'être pesé. La différence entre les deux pesées constitue la masse de coke. Le filtrat obtenu contient la fraction de maltènes et celle d'asphaltènes. En vue d'éliminer le solvant, on soumet le filtrat à une distillation sous vide à une température de 40 °C, dans un évaporateur rotatif «Rotavapor-Büchi-RE121 ou EL131». On poursuit l'évaporation du toluène jusqu'à atteindre la masse théorique du résidu constitué dès lors, des maltènes et des asphaltènes. Ensuite, on ajoute 200 ml de pentane, solvant qui solubilise uniquement les maltènes, sur le résidu contenu dans le ballon de 1 litre et on le passe au bain aux ultrasons pendant 15 mn tout en grattant la partie solide du résidu colmatée au fond et aux abords du ballon avec une spatule. Lorsque le résidu est libéré, on ajoute 400 ml de pentane et on remet la suspension dans le bain aux ultrasons pendant 30 mn pour permettre au pentane de pénétrer

plus efficacement la matière et de solubiliser de façon plus complète les maltènes. Après ceci, la suspension est laissée sédimenter pendant 12 h.

Dans la troisième journée, on fait passer la suspension au bain aux ultrasons pendant 5 mn et après un bref temps de repos, on procède au moyen d'un filtre en verre fritté (M) préalablement préparé (lavé au solvant, séché au four pendant une heure et au dessiccateur) et pesé à une filtration sous vide. On rince le gâteau formé par les asphaltènes retenu sur le filtre, avec environ 200 ml de pentane et on le remet dans le même ballon de 1 litre. Le filtrat contenant cette fois uniquement la fraction de maltènes est transversé dans un autre ballon préalablement pesé, et soumis à une distillation à une température de 37 °C pour éliminer le solvant: pentane, et récupérer les maltènes dits primaires. On continue l'expérience en ajoutant de nouveau, 600 ml de pentane au gâteau et on le fait passer aux ultrasons pendant 30 min, après quoi, il est laissé décanter pendant 12 heures.

Dans la quatrième journée, on le repasse dans le bain aux ultrasons pendant 15 mn et après un bref repos, on procède de nouveau à une filtration sous vide sur le même filtre. Le filtrat est transversé dans le ballon contenant les maltènes primaires pour évaporer le solvant jusqu'à la masse théorique des maltènes. Le toluène et le pentane ainsi évaporés sont récupérés et utilisés dans les expériences ultérieures;. Les asphaltènes récupérés sur le filtre sont d'abord séchés à l'air libre pendant au moins 3 h et ensuite au dessiccateur sous vide durant 48 h. Après séchage, le filtre sera pesé, et la différence entre les deux pesées constitue la masse des asphaltènes.

Les proportions (en %) de trois principaux constituants du substrat, sont obtenues en divisant la masse de chacun des constituants par celle de l'échantillon initial. La figure 4.2 ci-après, résume les étapes de la séparation du substrat en fractions de maltènes, d'asphaltènes et de coke.



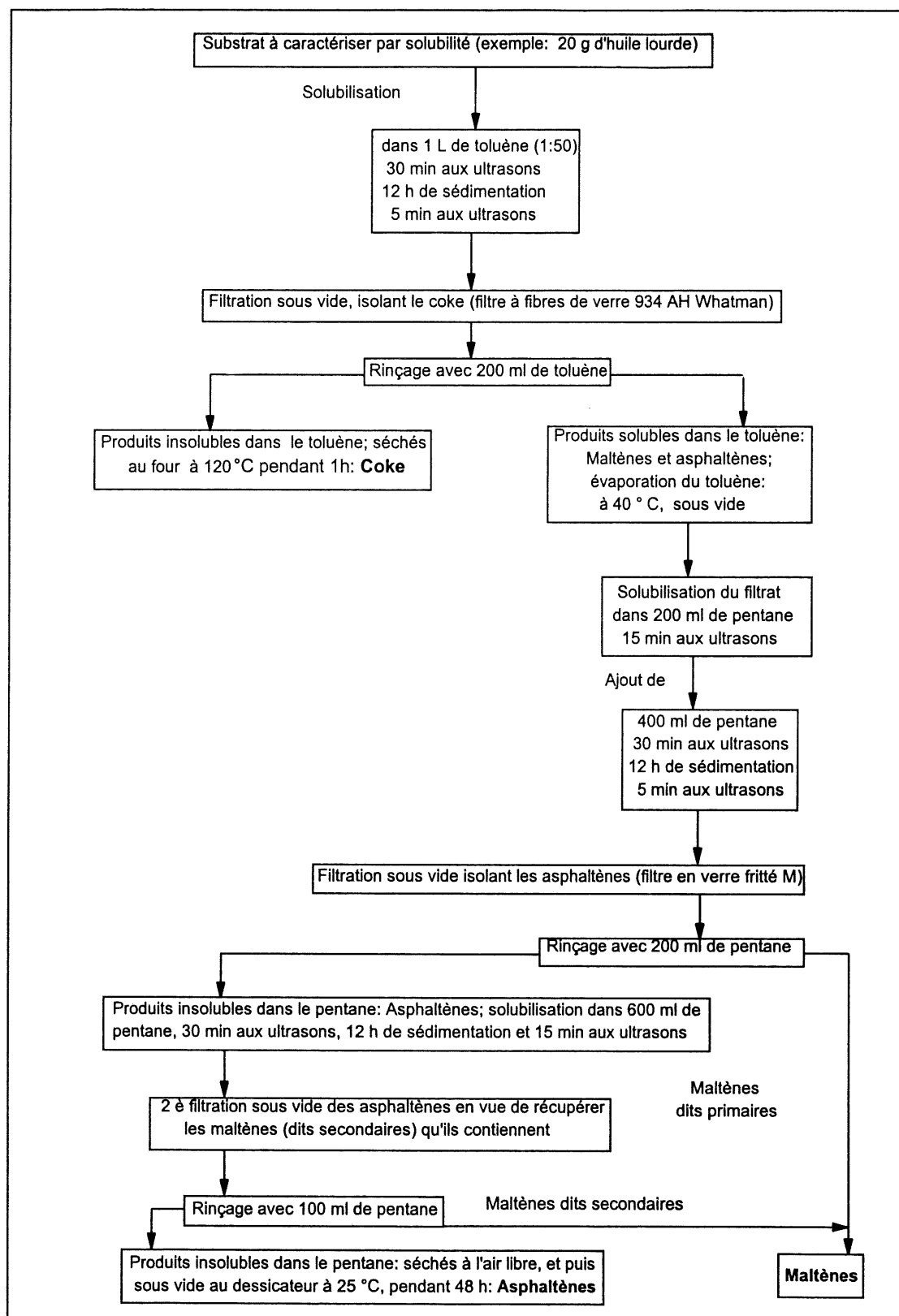


Figure 4.2: Séparation par solubilité du substrat(exemple: l'huile lourde) en maltène, asphaltène et coke

### 4.3 Caractérisation par chromatographie séquentielle à élution des solvants

C'est la technique de séparation par laquelle on arrive à fractionner les fractions de maltènes et d'asphaltènes en 4 sous-fractions chacune. Cette technique est aussi connue sous le nom de chromatographie liquide et son principe se base sur l'adsorption sélective sur un solide, silice ou alumine par exemple ou mélange de deux, de différents composés d'un mélange liquides.

En général, l'adsorbant (phase fixe) remplit une colonne et celle-ci est percolée par un solvant ou un mélange de solvants (phase liquide). Le mélange à étudier est injecté à la seringue ou par autre moyen en tête de la colonne et les molécules qu'il renferme sont plus ou moins adsorbées par la phase fixe et désorbées par la phase liquide percolante. À l'issue de cette succession d'équilibres, les constituants du mélange, plus ou moins bien séparés, sortent de la colonne avec le solvant. Plus la force éluante du solvant est élevée, plus les composés polaires seront désorbés. Cette force éluante est représentée par la polarité du solvant qui résulte principalement de trois types d'interaction entre le solvant et le soluté:

- (1) les interactions de dispersion, dues aux forces de London (forces d'attraction entre les molécules ne possédant pas de dipole permanent) qui sont particulièrement élevées dans les composés polarisables (hydrocarbures aromatiques par exemple);
- (2) les interactions dipôles-dipôles, plus fortes si les composés ont un fort moment dipolaire;
- (3) et les interactions dues à des liaisons hydrogène (WAUQUIER et coll., 1994).

Il s'ensuit que lorsque l'on veut éluer avec des volumes de solvant raisonnables, tous les constituants, on est généralement amené à changer de solvant de sorte que celui-ci puisse déplacer l'équilibre d'adsorption. Il est courant de ne pas changer brusquement de liquide éluant mais de modifier graduellement sa composition: c'est la méthode dite des gradients de solvants.

À la sortie de la colonne, la détection se fait: (1) soit par la mesure d'une propriété physique, par exemple l'indice de réfraction: comparer dans un réfractomètre différentiel l'indice du solvant pur celui du solvant contenant le soluté, (2) soit par la mesure de l'absorption de la lumière (ou de la fluorescence) à des longueurs d'onde caractéristiques, principalement dans le domaine de l'ultraviolet.

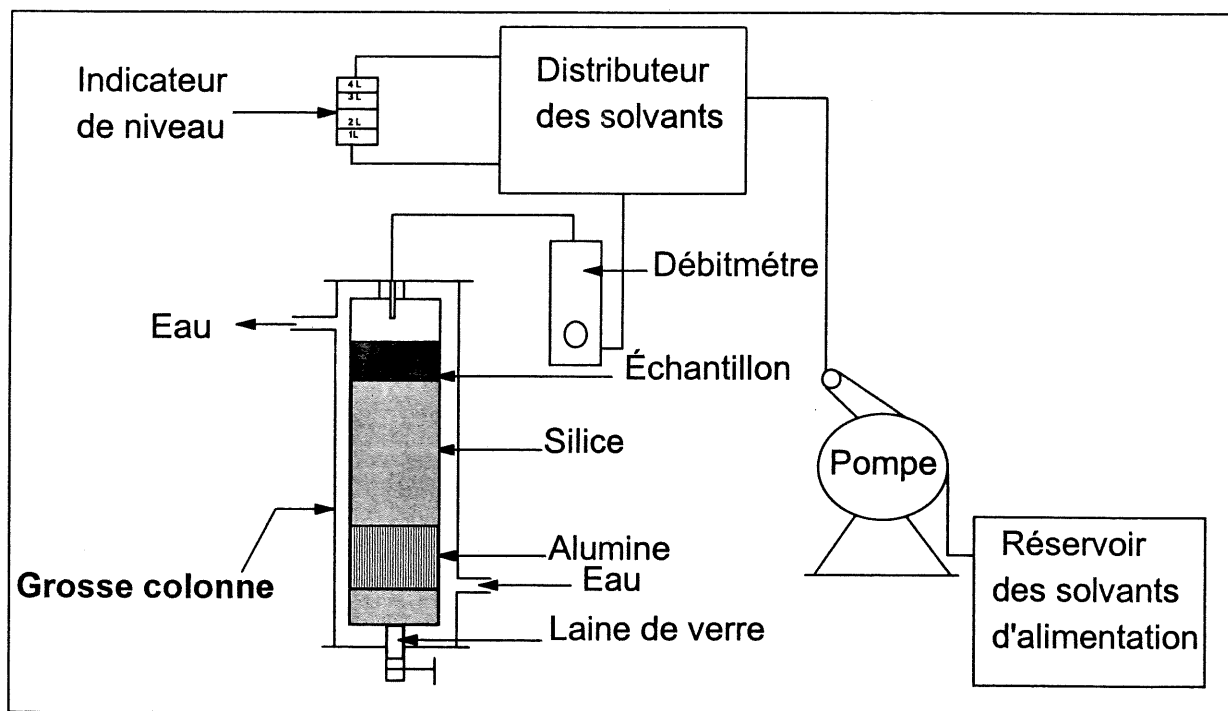
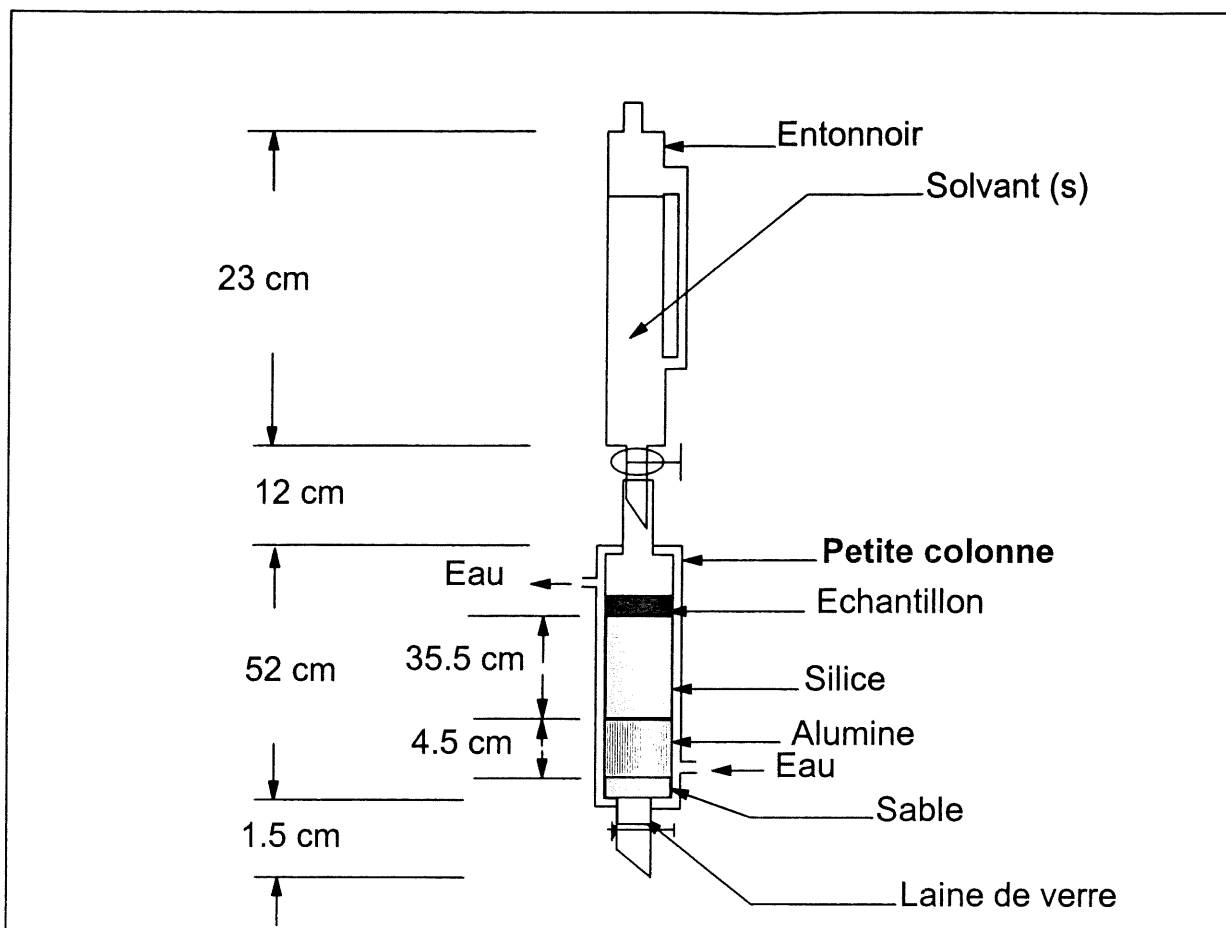
#### 4.3.1 Fractionnement des maltènes par voie chromatographique à élution des solvants

Le fractionnement des maltènes par chromatographie séquentielle à élution des solvants a été mené avec une petite colonne et une grosse colonne, toutes les 2 en verre.

Petite colonne: on remplit la petite colonne en verre de 45 cm de long et 3.4 cm de diamètre interne avec 50 g d'alumine, puis de 100 g de silice. L'alumine repose sur une couche de sable de mer fin lavé. La quantité de sable utilisée pour cette couche dite inférieure est de 9 g. Le sable est déposé sur une couche de laine constituée de fibres de verre de pyrex N° 9989 de 0.008 mm de diamètre. La laine est introduite juste après avoir versé 100 ml du solvant de base: le pentane (pour le fractionnement des maltènes) en vue de dégager les bulles pouvant provenir de l'air contenu dans la laine. Une fois la mise en place du gel terminée, on ajoute encore 9 g de sable constituant la couche supérieure. Le sable joue un rôle tampon alors que le rôle de la laine est d'éviter la descente du gel. Avant le montage l'intérieur de la colonne doit être lavé au  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Grosse colonne: la grosse colonne a 130 cm de long et 8 cm de diamètre interne. Considérant la différence de grandeur des sections quand on passe de la petite à la grosse colonne, il est nécessaire de tenir compte d'un facteur multiplicateur  $F = 5.6$ , obtenu en faisant le rapport de deux sections ( $F = \text{surface de la section de la grosse} / \text{surface de la section de la petite colonne}$ ). Ainsi, tous les paramètres quantifiables utilisés dans la petite colonne et devant intervenir dans la grosse colonne ont été multipliés par ce facteur de telle sorte que les masses et les volumes ont été augmentés d'environ 5.6 fois. Plus les ajustements apportés, les quantités d'alumine, de silice et de sable, utilisées à l'échelle pilote sont respectivement de l'ordre de 300 g, 570 g et 50 g.

La laine est produite par «Pyrex Fiber Glass» et le sable est fourni par «Fisher Scientific Company». L'alumine présente une granulométrie de 70 à 230 mesh (ASTM). Elle est séchée à l'étuve à 350 °C pendant 24 heures. Il s'agit de l'oxyde d'alumine:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  90 neutre ( $\alpha$ ) et activée ( $\gamma$ ) produit par Merck (N° de catalogue: art.: 1077). La silice provient de la compagnie Kodak (N° de catalogue: 06865) et présente une granulométrie variant entre 60 et 200 mesh (ASTM); elle est séchée à l'étuve à 135 °C pendant 24 heures. Le ratio gel / échantillon est 50. Les figures 4.3 et 4.4 présentent le montage des 2 colonnes utilisées pour le fractionnement (ASTM D<sub>2007-80</sub>).



Le remplissage des colonnes se fait dans l'ordre suivant: (1) verser une quantité donnée du solvant de base: le pentane (par exemple 100 ml, à l'échelle laboratoire), (2) mettre la laine, (3) mettre la couche de sable inférieure, (4) mettre le gel d'alumine, ajouter une quantité donnée du pentane (200 ml à l'échelle laboratoire, (5) mettre le gel de silice, (6) mettre la couche de sable dite supérieure et, (7) verser l'échantillon à fractionner. Afin d'éviter toute création éventuelle des chemins préférentiels lors de l'élution, avant son introduction dans la colonne, l'échantillon doit être dilué dans une quantité donnée du pentane (20 à 50 ml de pentane à l'échelle pilote).

L'élution commence par un volume mort en vue de stabiliser le gel qui constitue l'adsorbant. Les différentes sous fractions sont obtenues par élution de solvants à différentes polarités. Le tableau 4.1 suivant récapitule l'ordre, les volumes et les débits de solvants élués dans les deux échelles.

TABLEAU 4.1: Caractéristiques de fractionnement des maltènes dans les deux échelles:

Échelles	Petite colonne: A: 9.07 cm <sup>2</sup>			Grosse colonne: A: 50.24 cm <sup>2</sup>			
Solvants	Quantité (ml)	Débit (ml/min)	*Vitesse (cm/min)	Quantité (ml)	Débit (ml/min)	Vitesse (cm/min)	Sous fractions
100 % Pentane	800	3	0.33	4000	17	0.34	MF1
		4	0.44		24	0.47	MF2
90 % pentane + 10 % Dichlorométhane	200	4	0.44	1500	28	0.56	MF3
50 % Pentane + 50 % Dichlorométhane	200	4	0.44	1500	28	0.56	MF3
100 % Dichlorométhane	400	4	0.44	4000	28	0.56	MF3
80 % Dichlorométhane + 20 % Méthanol	500	8 - 10	0.88-1.10	3500	28	0.56	MF4

\* Vitesse: vitesse linéaire d'élution (cm/min) = [débit (ml/min x cm<sup>3</sup>/ml)] / [aire de colonne(cm<sup>2</sup>)]

La sous-fraction 1, notée MF1 est incolore à l'œil nu et laisse apparaître des cernes à l'ultraviolet (U.V). Elle est récupérée après évaporation du pentane à l'azote à la température ambiante afin d'éviter d'éventuelles pertes de certains de ses constituants légers. L'analyse par spectrométrie

infrarouge (FTIR) montre que le spectre de la sous-fraction MF1 ne contient que les signaux C-H aliphatiques ( $2800 - 2950 \text{ cm}^{-1}$ ) et ( $1370 - 1480 \text{ cm}^{-1}$ ) et celui de méthylènes à ( $720 \text{ cm}^{-1}$ ). d'où cette sous-fraction est composée d'hydrocarbures essentiellement saturés.

La sous-fraction 2, notée MF2, est aussi incolore à l'œil nu. Observées à l'U.V., les gouttes de celle-ci laissent apparaître des cernes pleines par rapport à celles de MF1. Elle est récupérée après une évaporation en deux étapes dont la première consiste à distiller son solvant de support jusqu'à ce que la solution soit réduite à 5 ou 8 ml au fond du ballon, la deuxième revient à évaporer complètement le solvant à l'azote à la température ambiante. Le spectre de la sous-fraction MF2 est semblable à celui de MF1 sauf qu'en plus, il y a des signaux dans les régions des liaisons aromatiques ( $1490 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ ) et ( $700 - 900 \text{ cm}^{-1}$ ). Ce qui veut dire que MF2 est composée d'aromatiques identifiés par GC/MS comme étant des mono et di-aromatiques.

La sous-fraction 3, notée MF3, se caractérise par une coloration ambre ou jaune qui varie du jaune pâle au jaune très pâle en passant par le jaune brun. La sous-fraction MF3 est distillée à sec au moyen d'un évaporateur rotatif, à une température d'environ  $40$  à  $50^\circ\text{C}$ . Le spectre de MF3 est similaire au précédent avec une augmentation dans les intensités des signaux des aromatiques. Par conséquent, cette sous-fraction doit être constituée, vraisemblablement des polyaromatiques.

La sous-fraction 4, notée MF4, se caractérise par une coloration brune foncée et se distingue de la sous-fraction MF3 de façon plus marquée et la distinction se fait visuellement par simple observation du gel. Le spectre de MF4 est caractérisé par l'apparition des pics des groupements NH et OH ( $3600 \text{ cm}^{-1}$ ) et l'augmentation des intensités des carbonyles ainsi que des amides ( $900 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ ). C'est donc la preuve que la sous-fraction MF4 contient des polaires. Les groupes des composés sont identifiés selon les longueurs d'ondes du tableau ci-après.

**TABLERAU 4.2:** Groupes de composés identifiés suivants les longueurs d'ondes (NBIGUI, 1996), p. 107.

Groupes	Longueurs d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Groupes	Longueurs d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ )
OH et N-H	3200 - 3400	C-CH <sub>3</sub> et CH <sub>2</sub>	1500
C-H aliphatiques	2900	C-O et C-O-C	1200 - 1250 et 1000 - 1050
C=C aromatiques	1600	aromatiques hors plan	900 - 700

#### 4.3.2 Fractionnement des asphaltènes par voie chromatographique à élution des solvant

De même que les maltènes, la séparation des asphaltènes en différentes sous-fractions peut être menée par fractionnement séquentiel à élution des solvants en utilisant les mêmes colonnes. La différence apparaît au niveau du gel et des solvants à utiliser, ainsi que le débit d'élution et la masse de l'échantillon à éluer. L'ordre de remplissage reste le même, mais le solvant de base utilisé pour la constitution du gel est dans ce cas le toluène. Le gel, cette fois, n'est constitué que de la silice. La qualité de la silice reste la même mais la quantité à utiliser devient importante tant avec la petite colonne (120 g) qu'avec la grosse (1000 g). La quantité de l'échantillon doit être de l'ordre de 1 à 1.2 g à l'échelle laboratoire, et de 10 g à l'échelle pilote. L'échantillon doit être dilué dans du toluène avant son introduction dans la colonne pour la même raison évoquée dans le cas des maltènes. Le tableau 5.3 suivant récapitule l'ordre, les volumes et les débits des solvants élués dans les deux échelles. La figure 4.5 récapitule les étapes de la caractérisation.

**TABLEAU 4.3:** Caractéristiques de fractionnement des asphaltènes dans les deux échelles

Échelles	Petite colonne: A: 9.07 cm <sup>2</sup>			Grosse colonne: A: 50.24 cm <sup>2</sup>			
Solvants	Quantité (ml)	débit (ml/min)	Vitesse (cm/min)	Quantité (ml)	débit (ml/min)	Vitesse (cm/min)	Sous fractions
100 % Toluène	800	6	0.66	7000	50	0.99	AF1
100 % Chloroforme	1800	10	1.10	14000	80	1.60	AF2
97 % Chloroforme + 3 % Éthanol	800	10	1.10	7000	80	1.60	AF3
80 % Chloroforme + 20 % Méthanol	2000	10	1.10	20000	80	1.60	AF4

Les spectres des sous-fractions d' asphaltènes obtenus via l'analyse par spectrométrie infrarouge, montrent des augmentations d'intensités dans la région (900 - 1800 cm<sup>-1</sup>) des polaires lorsqu'on passe de AF1 à AF4. Cela est dû probablement à l'augmentation de la polarité d'une sous-fraction à l'autre. Les asphaltènes contiennent les groupes phénoliques et les carbazoles; les groupes fonctionnels d'oxygène qui s'y trouvent sont dominés par les carbonyles: C=O (NBIGUI, 1996).

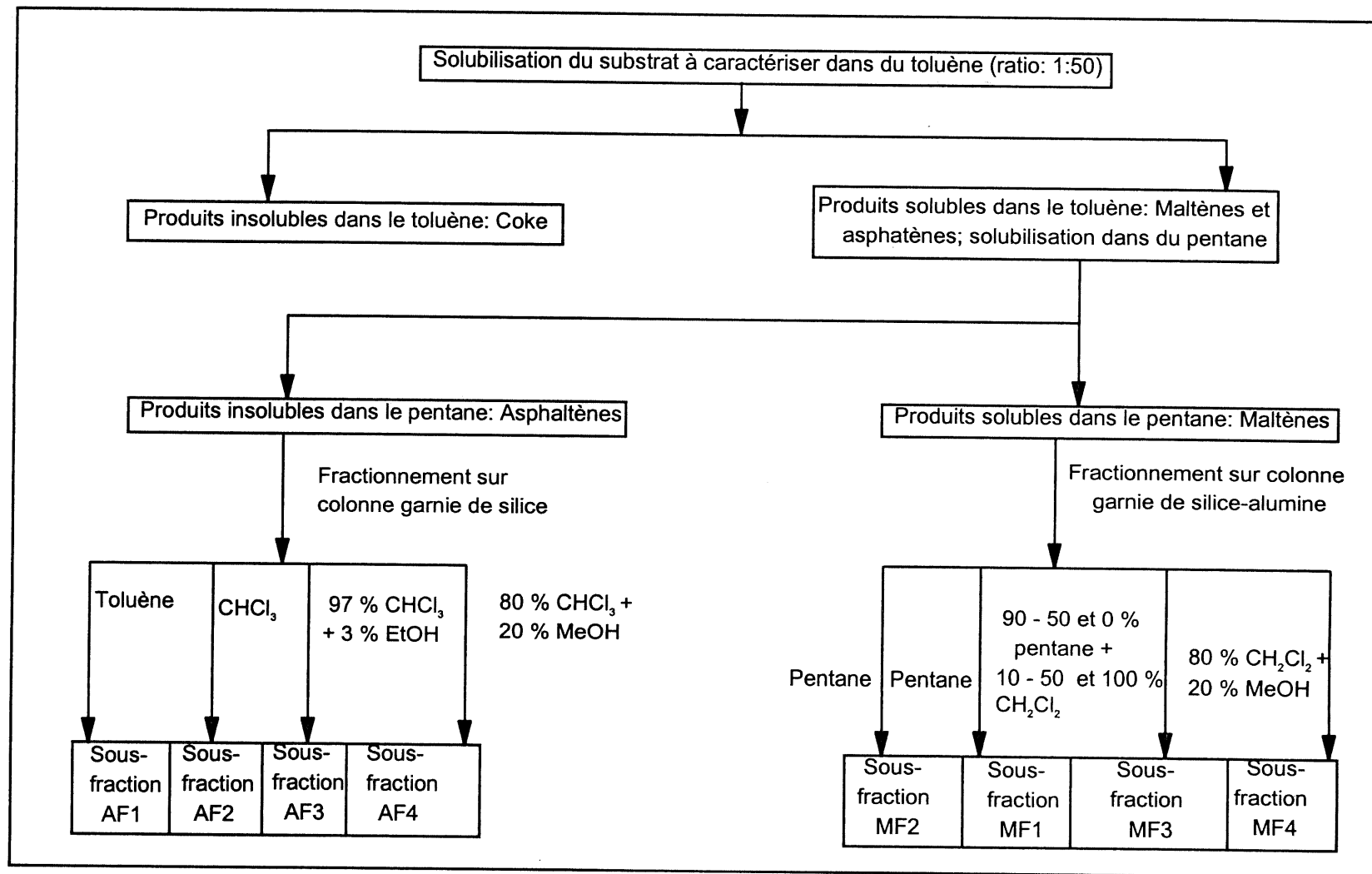


Figure 4.5: Résumé des différentes étapes de la caractérisation du substrat en diverses familles



#### 4.4 Méthodologie expérimentale de l'hydrocraquage catalytique

Le diagramme du système d'hydrocraquage mis en place est présenté à la fin de ce chapitre. L'opération comprend une étape de préparation de l'ensemble du système et de la charge à traiter, une étape de traitement ou de réaction, et enfin une étape de séparation et de quantification des produits de la réaction via les techniques de caractérisation ci-haut mentionnées.

Nous utilisons pour la réaction, un réacteur en acier inoxydable de 65 ml appelé aussi mini-autoclave, équipé d'un bulleur de 9.5 mm de diamètre (3/8" ) qui sert à disperser l'H<sub>2</sub> dans la charge déposée dans le réacteur, créant ainsi des conditions fluidodynamiques semblables à celles d'un hydrocraqueur industriel. L'H<sub>2</sub> est fourni par une bouteille sous pression, et s'écoule en continu à travers la charge liquide . Le chauffage du réacteur est assuré par un bain de sel eutectique sous forme d'un mélange de nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et de nitrite (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) de sodium (soude). Le bain à son tour est chauffé par une résistance électrique. Ce système de chauffage a comme avantage, sa capacité d'assurer un bon transfert de chaleur minimisant ainsi la différence entre la température du bain et celle du milieu réactionnel (20 à 25 °C). Cette faible différence de température évite également la formation de coke qui pourrait être généré par des températures élevées aux parois.

##### 4.4.1 Étape de préparation de l'ensemble du système et de la charge

###### 1) Préparation préliminaire

Le mini-autoclave est d'abord pesé à vide avant d'être chargé avec la quantité de la charge à traiter (20 ou 30 g). Un concassage et une homogénéisation sont requis dans le cadre de l'huile lourde avant son introduction dans le réacteur. On ajoute sur l'échantillon de la charge ainsi introduite la quantité du catalyseur requise, soit 0.1 % de la masse de la charge à traiter. Le réacteur est par la suite pesé et la masse de l'ensemble avant l'expérience est notée. La température du bain de chauffe est réglée en fonction de celle fixée pour le prétraitement (300 °C) si requis, en mettant la consigne à 20 ou 25 °C au-dessus de la température du prétraitement.

Après avoir mis la consigne, on met le bouton sur cycleur, puis sur direct une fois la consigne atteinte. La hotte et le système de ventilation sont dès lors mis en fonctionnement.

On nettoie le bulleur, le thermocouple qui mesure la température, la partie fixe du réacteur et le condenseur dont le rôle est de collecter les produits volatils issus de la réaction, de les condenser et de les recycler dans le milieu réactionnel sous forme liquide. Le nettoyage de la partie fixe du mini-autoclave et du condenseur se fait dans l'ordre suivant: (1) enlever la tête du condenseur et le tube cylindrique s'y trouvant à l'intérieur, (2) gratter l'intérieur avec une tige métallique, (3) passer de l'air, laver l'intérieur au  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , repasser de l'air et (4) remettre le tube, la tête et fermer.

Par la suite, on plonge les bouts du bulleur et du thermocouple dans une petite bouteille contenant de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et on fait passer de l' $\text{H}_2$  pour voir s'il y a colmatage ou non. Pour ce faire, on ouvre la vanne qui conduit l' $\text{H}_2$  vers le système et après avoir mis les autres vannes dans les bonnes positions, on ouvre la bouteille d' $\text{H}_2$ , on la ferme, on fait purger la quantité d' $\text{H}_2$  envoyée, et ce, à trois reprises. Après, on ferme la vanne qui permet de purger, on ouvre la bouteille d' $\text{H}_2$  et on vérifie s'il y a ou non bullage. La bouteille d' $\text{H}_2$  est par la suite fermée, et cette fermeture est suivie d'une purge. Le bulleur et le thermocouple sont redressés de sorte qu'ils soient au centre du réacteur sans toucher les parois de ce dernier.

## 2) Montage du système

Dans l'hydrocraquage de l'huile lourde, en vue de faciliter l'insertion du bulleur et du thermocouple dans le réacteur, on plonge ce dernier dans le bain de chauffe pendant une minute environ, pour liquéfier la charge. Une fois la charge liquéfiée, un joint est placé à la partie fixe et le réacteur est mis en place dans le système d'hydrocraquage. Il est convenablement serré pour éviter toute fuite d' $\text{H}_2$ . La bouteille d' $\text{H}_2$  est de nouveau ouverte, la pression est ajustée à quelques centaines de psi (300 à 700 psi), pour vérifier s'il y a des fuites d' $\text{H}_2$  ou non. Ensuite, le compresseur est mis en marche en appuyant sur le bouton de la partie «compresseur à diaphragme», pour compresser la pression jusqu'à la pression désirée: 2000 Psi soit 13.8 MPa. Quand la pression d'opération est atteinte, on vérifie s'il y a ou non des fuites, avant d'ajuster le débit au débit voulu: 4 L<sub>STP</sub>/mn (soit 4 tours/mn du galvanomètre).

### 3) Prétraitement

Après la deuxième vérification des fuites à la pression d'opération, le réacteur est plongé dans le bain de chauffe. La vanne qui envoie une partie de la pression dans le condenseur est fermée lorsque la température du milieu réactionnel (à l'intérieur du réacteur) avoisine  $240^{\circ}\text{C}$  de sorte que toute la pression d' $\text{H}_2$  puisse aller dans le réacteur. Le débit et la pression d'opération sont maintenus constants pendant la période de deux heures allouée au prétraitement.

#### 4.4.2 Étape de traitement par hydrocraquage catalytique

À la fin du prétraitement, la température du bain de chauffe est ajustée en fonction de la température retenue pour le traitement en mettant la consigne à  $20$  ou  $25^{\circ}\text{C}$  au-dessus de celle de la réaction. On remet le bouton sur cycleur puis sur direct une fois la consigne atteinte. Par suite, on apprête l'appareil d'acquisition des données suivant un programme établi, on installe le sac en téflon pour la collection des gaz qui seront formés lors de la réaction.

Quand la consigne est atteinte, on vérifie si la pression et le débit sont aux valeurs voulues. Ensuite, on connecte le sac en téflon déjà ouvert, au système par le biais d'un tuyau, avant de mettre la chaîne d'acquisition des données en marche et revenir fermer la vanne de sortie du tuyau de connexion, ouvrir celle permettant l'entrée dans le sac et noter le volume initial (en litres) quand l'aiguille du débitmètre qui fait le tour est sur zéro.

Au terme de ces manipulations, commence donc le traitement. On met le chronomètre en marche et parallèlement, pour pallier une éventuelle défaillance du chronomètre, on note l'heure du début de la réaction qui est celle pendant laquelle la température de la réaction ou du milieu réactionnel que l'on lit sur l'afficheur digital est atteinte. La température du milieu réactionnel est maintenue constante par des retraits et trempages manuels du réacteur, cependant, des écarts de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  sont tolérables. La mesure de la température du bain, celles de la réaction et du condenseur ainsi que la valeur du facteur de sévérité  $\log(R_0)$  sont continuellement affichées et enregistrées en temps réel par le système d'acquisition des données. La température du milieu réactionnel est contrôlée par un indicateur digital de température «Analogic, Model AN 2572» et par un écran affichant les

données du système d'acquisition. Le débit des gaz et la pression régnant dans le système sont respectivement contrôlés par un compteur volumique de gaz «Brooks Instruments, Model 5850» précalibré et un manomètre. Les gaz produits lors de la réaction sont récupérés dans des sacs en téflon et leurs volumes sont donnés par le compteur.

Lorsque la valeur de  $\log(R_0)$  fixée est atteinte c'est à dire après écoulement du temps de réaction, on fait sortir le réacteur du bain de sel et on le plonge dans le système de refroidissement dans le but d'arrêter la réaction d'une part et d'accélérer le refroidissement d'autre part. On ouvre alors à cet effet la vanne permettant à l'eau de venir dans le système. Lorsque l'eau arrive au niveau requis du système, on ferme la vanne pour éviter le débordement. La température tombe à 200 °C après 2 mn, puis à 50 °C après 5 mn de refroidissement. Le flux d'H<sub>2</sub> est alors arrêté (en fermant la vanne d'entrée principale) de sorte que seul le gaz restant dans le système d'hydrocraquage soit récupéré, suivi immédiatement de l'arrêt du compresseur. La pression dans le réacteur est par la suite, vidée à l'aide d'une vanne que l'on ouvre lentement et progressivement d'un moment à l'autre. Quand la pression tombe à environ 400 Psi, on ferme la bouteille d'H<sub>2</sub>, et on purge.

Lorsque la pression dans le système et le débit tombent à zéro, c'est la fin du traitement. On ouvre la vanne de sortie du tuyau connecté au sac de collection des gaz, et on ferme celle permettant l'entrée dans ledit sac et on note le volume final. La différence entre les 2 volumes correspond au volume de gaz formés. La fin du traitement est communiquée au système d'acquisition des données en appuyant sur le bouton «expérience terminée». On complète la suite du programme du système d'acquisition des données pour aboutir à l'impression des données ainsi que le graphe.

#### 4.4.3 Étape de caractérisation et de quantification

##### 1) Démontage du système

Après la lecture du volume final, les gaz contenus dans le sac en téflon subissent une opération d'homogénéisation par brassage et par la suite, le sac est déconnecté du tuyau pour procéder à l'analyse des gaz. Quand la température du milieu réactionnel tombe à 25 °C, on démonte le réacteur, on le pèse et on note la masse après la réaction.

Le contenu du réacteur fait l'objet d'une extraction complète à l'aide d'un solvant facilement évaporable: le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . On récupère également dans un bêcher préalablement pesé, les résidus du condenseur en rinçant son intérieur avec le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  après avoir enlevé sa fermeture. Une fois le solvant évaporé, le contenu du bêcher est quantifié et ajouté au contenu extrait du réacteur. Les différents produits seront par la suite séparés et quantifiés.

## 2) Séparation et quantification des produits de la réaction

La différence entre la masse du réacteur avant et après l'expérience constitue la masse théorique de gaz formés et toute perte probable au niveau du condenseur. La masse réelle de gaz est obtenue par analyse, via un chromatographe GC. Les produits liquides et solides sont séparés et quantifiés, suivant les procédures de techniques de caractérisation ci-dessus. La seule différence réside dans l'emploi du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , facile à évaporer à la place du toluène pour précipiter le coke.

### a) Séparation et quantification des gaz

Un échantillon de 5 ml des gaz issus de la réaction est prélevé dans une seringue, puis injecté dans un chromatographe en phase gazeuse. Il s'agit d'un chromatographe Hewlett Packard 5890, équipé de deux colonnes de 3.2 mm de diamètre, montées en série. La première longue de 1.8 m, est munie de tamis moléculaires de type 13 X et sert à l'analyse des gaz tels que  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Ar,  $\text{CH}_4$ , et CO à la température ambiante. La seconde colonne de Porapak Q longue de 2.3 m sert à la séparation de  $\text{CO}_2$ , des gaz allant de  $\text{C}_2$  à  $\text{C}_5$  et du  $\text{H}_2\text{S}$ . Le gaz vecteur utilisé est l'hélium et son débit est de 30 ml/mn.

Le fonctionnement du chromatographe se fait selon la procédure suivante: dès que l'hydrogène est détecté, la polarité est changée et la colonne Porapak Q est isolée afin de séparer le  $\text{CH}_4$  et le CO sur la colonne à tamis moléculaire. Après le passage de ces derniers dans la colonne à tamis moléculaire, le gaz vecteur est transféré dans la colonne Porapak Q pour l'analyse du  $\text{CO}_2$  et des autres gaz. L'analyse de l' $\text{H}_2$ , du  $\text{CH}_4$  et CO est effectuée de façon isotherme à 40 °C. Pour les autres gaz détectés sur la colonne Porapak Q la température est gardée à 40 °C pendant 4 mn et élevée par la suite avec un taux de chauffage de 10 °C/mn jusqu'à 80 °C.

La température est maintenue constante à cette valeur pendant 7mn, ensuite le chauffage est repris avec le même taux jusqu'à 200 °C. Le chromatographe GC est relié à un intégrateur HP 3392A.

En ce qui concerne la détermination de la masse réelle des gaz formés, dès la sortie des pics environ une heure après l'injection de 5 ml de gaz homogénéisés, le gaz correspondant à chaque pic est identifié en fonction de son temps de rétention. La surface de chaque pic correspondant à un gaz est calculée en considérant le pic comme un triangle. Une fois la surface calculée, on la compare à la surface donnée par le chromatographe pour voir s'il y a ou non un grand écart entre les deux. Si l'écart est négligeable, on considère la surface donnée par le chromatographe; dans le cas contraire, on considère la surface calculée (en apportant de correction à la forme du pic).

Dans nos travaux, nous déterminons la masse ( $m$ ) de chaque gaz identifié en multipliant, le produit de la surface ( $S$ ) du pic correspondant et le volume total de gaz ( $V$ ), par un facteur d'intégration ( $F$ ) spécifique à chaque gaz, déterminé lors de la calibration [ $m_i = (S_i \cdot V) \cdot F_i$ ]. La masse totale des gaz formés est obtenue en faisant la somme des masses partielles ( $m = \sum m_i$ ). Le rapport de la masse totale à la masse de la charge traitée représente la proportion des gaz formés lors de la réaction.

#### b) Séparation et quantification des produits liquides et solides

Les produits extraits du réacteur et du condenseur sont transversés dans un ballon préalablement pesé. Suivant leur quantité déterminée par différence (différence entre masses réacteur avant et après l'expérience et masses bûcher après évaporation du solvant à l'air libre à température ambiante et bûcher vide, avant la récupération du résidu du condenseur), les produits seront solubilisés dans du dichlorométhane selon un ratio de 1:50 puis passés aux ultrasons. Les différentes fractions et sous fractions des produits de la réaction seront séparées suivant les procédures de caractérisation résumées dans les figures 4.2 et 4.5 ci-dessus. La figure 4.6 ci-après présente le montage du système d'hydrocraquage catalytique mis en place. Les étapes de séparation et de quantification des produits de réactions d'hydrocraquage sont résumées dans un schéma présenté dans l'annexe C<sub>1</sub>.

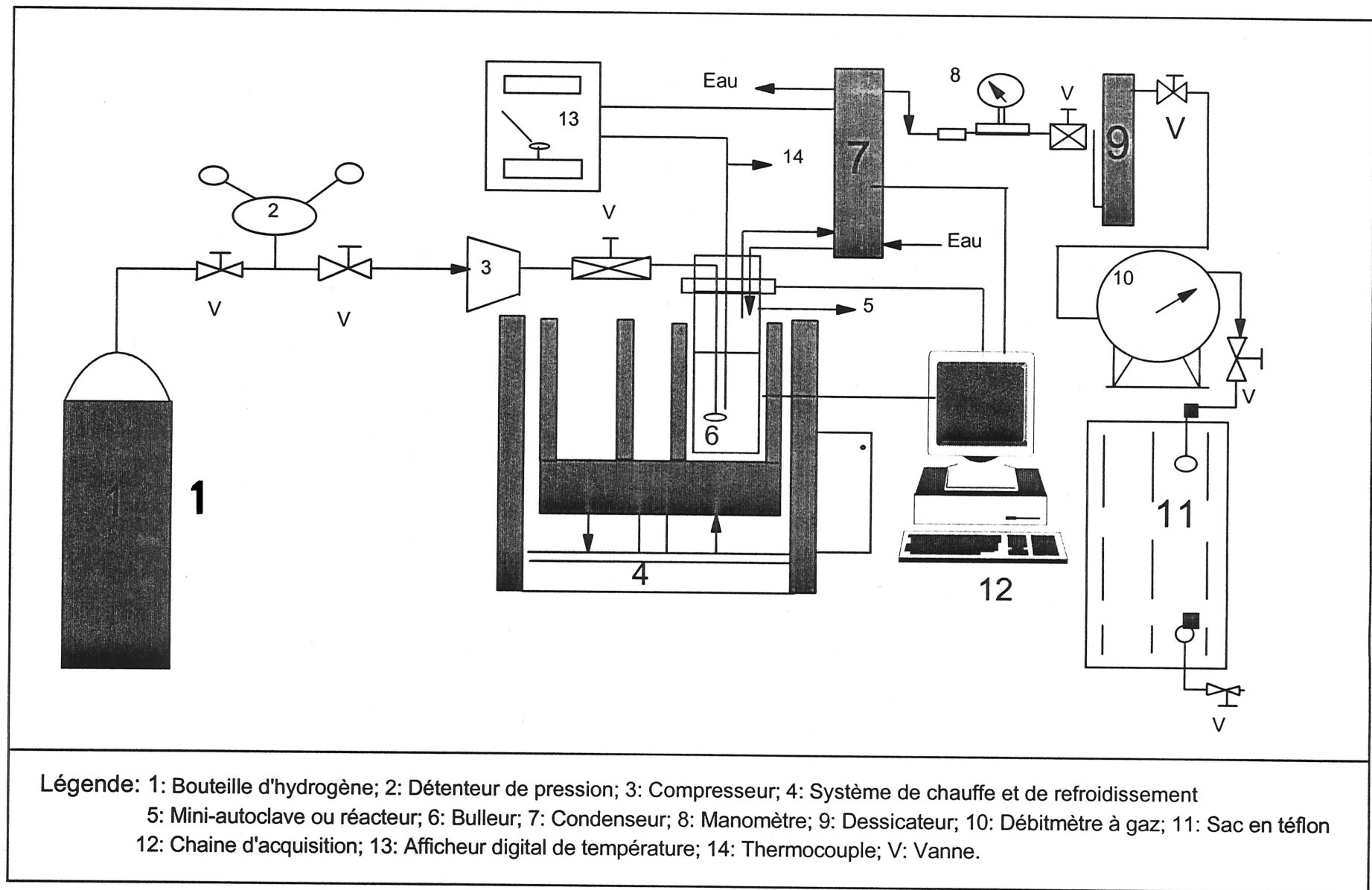


Figure 4.6: Montage du système d'hydrocraquage

## 4.5 Conclusions

Le chapitre 4 expose la méthodologie qui a été mise en œuvre pour la valorisation de l'huile lourde résiduaire par hydrocraquage catalytique. Il en ressort que la méthodologie est centrée sur des travaux en autoclave et sur des techniques de caractérisation par voies solvatique et chromatographique caractérisation. Les caractérisations analytiques du substrat avant et après la réaction de déterminer la conversion. Ces travaux poursuivent la direction de recherches en cours au sein du «Groupe de Recherches sur les Technologies et Procédés de Conversion (GRTPC)»

Les travaux en autoclave visent la conversion des fractions lourdes de l'huile lourde résiduaire en produits légers au moyen d'un mini-autoclave: réacteur «batch» de 65 ml équipé d'un bulleur.

La caractérisation par voie solvatique permet de séparer le substrat étudié en trois fractions principales: la fraction de maltènes, la fraction d'asphaltènes et la fraction de coke. La caractérisation par voie chromatographique à élution de solvants aide à séparer les fractions de maltènes et d'asphaltènes en leurs différentes sous fraction. L'analyse des gaz est réalisée grâce un à chromatographe.



## 5. RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

### 5.1 Introduction

Les activités de recherches ont porté principalement sur l'huile lourde résiduaire ABVB-LBP issue du procédé de distillation sous vide à 524 °C+ du bitume d'Athasbasca. La distillation ASTM D<sub>1160</sub> de cette huile donne 96.8 % en résidus et 3.2 % en distillats volatils. Nous avons aussi effectué certains essais sur des échantillons des pétroles bruts apportés de la République du Tchad (Afrique centrale). Il s'agit: (1) d'une part, du brut de Doba (plus précisément celui de Komé) région plus au sud du pays, qui est très visqueux et devant être évacué par pipeline pour fin d'exportation, et (2) d'autre part, le brut de Sédigui pour lequel un projet de construction d'une raffinerie est envisagé pour sa valorisation en carburants (essences, naphta et gazole) et hydrocarbures légers (propane, butane etc.) en vue de répondre aux besoins du pays qui consacre annuellement 40 % de son budget à s'approvisionner en carburants.

### 5.2 Résultats de caractérisation par solubilité

#### 5.2.1 Résultats de séparation de l'huile lourde ABVB-LBP en maltènes, asphaltènes et coke

La séparation de l'huile lourde ABVB- LBP-4-1 en fractions de maltènes (solubles dans le pentane et le toluène), d'asphaltènes (insolubles dans le pentane mais solubles dans le toluène) et de coke (insoluble dans le toluène) a été effectuée sur 10 échantillons suivant la procédure exposée dans le chapitre 4, figure 4.2.

Les résultats détaillés sont illustrés dans l'annexe D<sub>1</sub>. Il en découle des variations des taux massiques de 66.2 à 67.6 % pour les maltènes, de 31.3 à 33.0 % pour les asphaltènes et de 0.6 à 1.1 % pour le coke. Le tableau 5.1 ci-dessous présente les moyennes de taux massiques de trois fractions issues de la séparation de l'huile lourde ABVB-LBP.

**TABLEAU 5.1:** Taux massiques moyens (\*) de fractions isolées de l'huile lourde ABVB-LBP.

Taux massiques moyens (%)			
	Fraction de maltènes	Fraction d'asphaltènes	Fraction de coke
Moyenne des taux	<b>66.9</b>	<b>32.2</b>	<b>0.9</b>
$\sigma$ (Écart type)	0.4	0.5	0.1

(\*) Les taux massiques sont exprimés sur une base de 100 g de l'huile lourde.

L'analyse des résultats fait ressortir un écart type relativement faible pour chacune des trois fractions : les maltènes (0.4), les asphaltènes (0.5) et le coke (0.1). Ceci indique que l'huile est assez uniforme et que le protocole expérimental est au point.

#### 5.2.2 Résultats de séparation du brut de Doba en maltènes, asphaltènes et coke

Le brut de Doba très visqueux, a été séparé en fractions de maltènes, d'asphaltènes et de coke suivant la procédure décrite dans la figure 4.2 du chapitre 4.

Les résultats des essais portés sur le brut de Doba montrent de taux massiques de 97.7 à 97.8 % pour les maltènes, de 1.8 à 2.1 % pour les asphaltènes et en fin de 0.2 à 0.3 % pour le coke.

Les résultats détaillés sont présentés dans l'annexe D<sub>2</sub>. Le tableau 5.2 ci-après présente les taux massiques des trois principales fractions isolées du brut.

**TABLEAU 5.2:** Taux massiques moyens (\*) de différentes fractions isolées brut de Doba

Taux massiques moyens (%)			
	Fraction de maltènes	Fraction d'asphaltènes	Fraction de coke
Moyenne des taux	<b>97.7</b>	<b>2.0</b>	<b>0.3</b>
$\sigma$ (Écart type)	0.1	0.1	0.1

(\*) Les taux massiques sont exprimés sur une base de 100 g du brut

Si on compare les résultats de la séparation du brut de Doba à ceux de l'huile lourde résiduaire ABVB-LBP, on constate que le brut de Doba est riche en maltènes. Cette information constitue pour le raffineur, un indicateur important dans le traitement. Étant donné que certaines sous-fractions de maltènes ( sous-fractions de polyaromatiques et de polaires) posent de problèmes lors de traitement thermique de valorisation (transformation en asphaltènes et formation de), il est utile de caractériser ces maltènes dans le but de déterminer leurs teneur en ces sous-fractions.

### 5.2.3 Résultats de séparation du brut de Sédigui

Le brut de Sédigui a aussi fait l'objet d'essai de séparation en fractions de maltènes, asphaltènes et coke. On a obtenu les taux massiques suivants: fraction de maltènes: 99.8 %; fraction d'asphaltènes: 0.2 %; et fraction de coke: 0.0 %. Le brut de Sédigui apparemment plus léger, apparaît plus riche en maltènes, mais plus pauvre en asphaltènes et coke comparativement au brut de Doba. Le tableau 5.3 présente les résultats de séparation du brut de Sédigui. Les résultats détaillés sont illustrés dans l'annexe D<sub>3</sub>.

TABLEAU 5.3: Taux massiques moyens (\*) de différentes fractions isolées du brut de Sédigui

Taux massiques moyens (%)			
	Fraction de maltènes	Fraction d'asphaltènes	Fraction de coke
Taux massiques	99.8	0.2	0.0

(\*) Les taux massiques sont exprimés sur une base de 100 g du brut

## 5.3 Résultats de caractérisation par chromatographie séquentielle à élution des solvants

La section des activités de recherche qui se porte sur le fractionnement de fractions clés du substrat, a une importance capitale. Son objectif est d'isoler les sous fractions de constituants clés les unes des autres d'une part, et déterminer leur degré de conversion dans les différents traitements d'autre part.

### 5.3.1 Résultats de fractionnement de maltènes et d'asphaltènes isolés de l'huile lourde

#### 1) Fractionnement à l'échelle laboratoire de maltènes isolés de l'huile lourde

Le fractionnement à l'échelle laboratoire de maltènes isolés de l'huile lourde ABVB - LBP a été effectué sur 4 échantillons de 3 g dont 2 échantillons de maltènes non homogénéisés et 2 échantillons de maltènes homogénéisés. Quatre sous-fractions ont été éluées dans tous les cas:

- (1) la sous-fraction MF1, constituée par les hydrocarbures saturés est incolore à l'oeil nu, mais ses gouttes laissent apparaître des cernes par observation à l' U.V. sur une mince couche de silice;
- (2) la sous-fraction MF2, constituée de façon prédominante par les hydrocarbures mono et diaromatiques est également incolore à l'œil nu, alors que l'observation de ses gouttes à l'U.V. sur une mince couche de silice laisse apparaître des cernes plutôt pleines;
- (3) la sous-fraction MF3, qui se compose principalement d'hydrocarbures polyaromatiques, a des gouttes qui laissent apparaître une coloration bleu-violet foncé à l'U.V. sur couche mince de silice (feuille d'alumine pour CCM, gel de silice 60F<sub>254</sub>, épaisseur de la couche: 0.2 mm) mais à l'œil nu, cette coloration varie du jaune pâle, au jaune brun, puis au jaune très pâle;
- (4) la sous-fractions MF4, contenant essentiellement des polaires, est visuellement brune foncée.

En ce qui concerne les maltènes non homogénéisés, les taux massiques moyens de différentes sous-fractions MF1, MF2, MF3, et MF4 par rapport aux maltènes obtenus, sont dans l'ordre de 8.8 %, 4.2 %, 60.8 %, et 24.8 %; rapportés à l'huile lourde initiale, ces mêmes sous-fractions ont les taux moyens respectifs suivants: 5.9 %, 2.8 %, 40.7 % et 16.6 %. Pour le fractionnement des maltènes homogénéisés, les taux massiques moyens de différentes sous-fractions MF1, MF2, MF3, et MF4 par rapport aux maltènes obtenus, sont respectivement de 8.3 %, 3.95 %, 57.1 % et 30.4 %. Rapportés à l'huile lourde, ces sous fractions ont respectivement dans l'ordre, les taux massiques moyens suivants: 5.6 %, 2.6 %, 38.2 %, et 20.3 %.

Les résultats de taux massiques moyens de sous fractions des maltènes issues du fractionnement à l'échelle laboratoire des maltènes isolés de l'huile lourde résiduaire ABVB- LBP non traitée, sont présentés dans le tableau 5.4 ci-dessous. Les résultats détaillés sont dans l'annexe **D4**.

**TABLEAU 5.4:** Résultats de taux moyens de sous-fractions de maltènes isolés de l'huile lourde

Taux massiques moyens (%) de sous-fractions issues de maltènes non homogénéisés					
	MF1	MF2	MF3	MF4	Pertes / erreur
Moyenne par rapport aux maltènes	8.8	4.2	60.8	24.8	1.41
$\sigma$ (Écart type)	1.6	1.1	3.5	6.1	0.1
Moyenne par rapport à l'huile lourde ( <b>x 66.9 %</b> )	5.9	2.8	40.7	16.6	0.94
$\sigma$ (Écart type)	1.1	0.7	2.3	4.1	0.0
Taux massiques (%) de sous-fractions issues de maltènes homogénéisés					
	MF1	MF2	MF3	MF4	Pertes / erreur
Moyenne par rapport aux maltènes	8.3	3.9	57.1	30.4	0.4
$\sigma$ (Écart type)	0.1	0.0	0.4	0.2	0.1
Moyenne par rapport à l'huile lourde ( <b>x 66.9 %</b> )	<b>5.6</b>	<b>2.6</b>	<b>38.2</b>	<b>20.3</b>	0.2
$\sigma$ (Écart type)	0.0	0.0	0.3	0.1	0.1

N.B.: Les maltènes occupe un taux massique de 66.9 % dans l'huile lourde ABVB-LBP.

Les résultats de taux moyens de séries d'expériences, surtout celles menées avec les échantillons de maltènes homogénéisés sont reproductibles, d'après les valeurs des écarts types. Ceci semble prouver la fiabilité de la procédure expérimentale de fractionnement de maltènes et l'importance de l'homogénéisation de l'échantillon, qu'il s'agisse de l'huile lourde ou de ses fractions clés: maltènes et asphaltènes, pour faire les analyses.

L'homogénéisation de maltènes consiste à mettre les maltènes isolés des charges d'huile lourde (non traitées ou traitées à la même sévérité) ensemble dans un ballon et de bien les mélanger avant de prélever l'échantillon à fractionner. Tandis que l'homogénéisation de l'huile lourde nécessite au préalable au mélange, un concassage et une réduction en poudre.

## 2) Fractionnement à l'échelle laboratoire d'asphaltènes isolés de l'huile lourde

Quatre expériences de fractionnement d'asphaltènes ont été effectués à l'échelle laboratoire dont 2 sur des échantillons d'asphaltènes non homogénéisés et 2 autres sur des échantillons d'asphaltènes homogénéisés. On a aussi observé que 4 sous-fractions ont été éluées: AF1, AF2, AF3 et AF4.

Pour les asphaltènes non homogénéisés, les taux massiques moyens de différentes sous-fractions AF1, AF2, AF3, et AF4 par rapport aux asphaltènes obtenus, sont respectivement de 23.8 %, 31.1 %, 11.2 %, et 32.0 %. Sachant que l'huile lourde contient 32.2 % d'asphaltènes, rapportés à l'huile lourde initiale, ces différentes sous-fractions AF1, AF2, AF3, et AF4 donnent dans l'ordre, les taux massiques moyens qui suivent: 7.7 %, 10.0 %, 3.6 %, et 10.3 %. Quant au fractionnement d'asphaltènes homogénéisés, les taux massiques moyens de différentes sous fractions AF1, AF2, AF3, et AF4 par rapport aux asphaltènes donnent respectivement 21.9 %, 33.1 %, 13.2 %, et 34.4 %. Rapportés à l'huile lourde initiale, les taux massiques moyens de sous fractions AF1, AF2, AF3 et AF4 donnent dans l'ordre: 7.00 %, 10.69 %, 4.26 % et 11.09 %.

Le tableau 5.5 ci-dessous, présente les résultats dont les détails sont dans l'annexe **D<sub>5</sub>**.

**TABLEAU 5.5:** Résultats de taux moyens de sous-fractions d'asphaltènes isolés de l'huile lourde

Taux massiques moyens (%) de sous-fractions issues d'asphaltènes non homogénéisés					
	AF1	AF2	AF3	AF4	Pertes/erreur
Moyenne par rapport aux asphaltènes	23.8	31.1	11.2	32.0	1.9
(Écart type)	0.1	1.4	2.2	1.3	0.3
Moyenne par rapport à l'huile lourde (x 32.2 %)	7.7	10.0	3.6	10.3	0.6
(Écart type)	0.0	0.4	0.7	0.4	0.1
Taux massiques moyens (%) de sous-fractions issues d'asphaltènes homogénéisés					
	AF1	AF2	AF3	AF4	Pertes/erreur
Moyenne par rapport aux asphaltènes	21.9	33.1	13.2	34.4	2.6
(Écart type)	0.8	0.2	0.1	0.3	1.4
Moyenne par rapport à l'huile lourde (x 32.2 %)	7.0	10.7	4.3	11.1	0.8
(Écart type)	0.3	0.1	0.1	0.1	0.5

De même que dans le fractionnement de maltènes, on remarque ici que les valeurs des écarts types sont plus faibles observées dans le fractionnement des asphaltènes homogénéisés. Ce fait vient appuyer ainsi l'utilité de l'homogénéisation. L'analyse des écarts types de chaque sous-fraction fait aussi ressortir la reproductibilité des données dans le fractionnement des asphaltènes homogénéisés.

### 5.3.2 Résultats de fractionnement des maltènes isolés du brut de Doba

Deux expériences de fractionnement ont été réalisées sur les maltènes isolés du brut de Doba non traité en vue de déterminer sa teneur en différentes sous-fractions de maltènes. Les taux massiques moyens de différentes sous-fractions de maltènes, MF1, MF2, MF3, et MF4 par rapport aux maltènes sont respectivement de 45.9 %, 11.4 %, 27.9 %, et 13.5 %. Le pourcentage massique moyen occupé par la fraction des maltènes dans le brut de Doba étant de 97.7 %, les taux massiques moyens de différentes sous-fractions de maltènes, MF1, MF2, MF3, et MF4, rapportés au brut, donnent respectivement 44.8 %, 11.1 %, 27.3 %, et 13.2 %. Bien que le nombre d'essais soit restreint pour une bonne interprétation des résultats, les informations qui en découlent sont tout de même concluantes du point de vue reproductibilité.

Le tableau 5.6 ci-après présente les taux massiques moyens de différentes sous fractions de maltènes isolés du brut non traité et les résultats détaillés sont présentés dans l'annexe D<sub>6</sub>.

**TABLEAU 5.6:** Taux moyens de sous-fractions de maltènes isolés du brut de Doba

Taux massiques moyens (%) de sous-fractions de maltènes					
	MF1	MF2	MF3	MF4	Petres/erreur
Moyenne par rapport aux maltènes	45.9	11.4	27.9	13.5	1.6
(Écart type)	1.8	0.4	0.9	1.2	2.0
Moyenne par rapport au brut (x 97.7 %)	44.8	11.1	27.3	13.2	1.6
(Écart type)	1.7	0.4	0.9	1.2	1.2

### 5.3.3 Résultats de fractionnement de maltènes isolés du brut de Sédigui

Dans le but de caractériser, mais surtout d'avoir une idée sur la composition de maltènes de ce brut d'excellente qualité (très léger), on a effectué une expérience de fractionnement sur un échantillon de maltènes. Les taux massiques de différentes sous-fractions MF1, MF2, MF3 et MF4, par rapport aux maltènes obtenus sont respectivement de 81.4 %, 11.6 %, 5.6 %, et 1.4 %. Rapportés au brut dont la teneur en maltènes est de 99.8 %, les taux massiques de ces différentes sous-fractions, MF1, MF2, MF3, et MF4, sont respectivement: 81.2 %, 11.6 %, 5.6 %, et 1.4 %.

Le tableau 5.7 qui suit, présente les taux massiques de différentes sous-fractions issues de maltènes isolés du brut de Sédigui et les résultats détaillés sont dans l'annexe D<sub>7</sub>.

TABLEAU 5.7: Taux massiques de sous-fractions de maltènes isolés du brut de Sédigui

Taux massiques (%) de sous-fractions de maltènes					
	MF1	MF2	MF3	MF4	Pertes/erreur
Moyenne par rapport aux maltènes	81.4	11.6	5.6	1.4	0.0
Moyenne par rapport au brut (x 99.8 %)	81.2	11.6	5.6	1.4	0.00

Contrairement au brut de Doba et à l'huile lourde résiduaire, le brut de Sédigui a une teneur très élevée en hydrocarbures saturés, MF1 (81.2 %) et en hydrocarbures mono-aromatiques et di-aromatiques, MF2 (11.6 %) qui constituent les produits pétroliers les plus recherchés par les raffineurs. Par contre, la teneur de ce brut est très faible en asphaltènes (0.2 %), en polaires, MF4 (1.4 %), et en polyaromatiques, MF3 (5.6 %) qui sont des composés responsables de l'élévation de la viscosité et source de problèmes lors du traitement. Ce qui explique l'excellence de la qualité du brut, et de la légèreté de sa nature. C'est donc, un brut qui sera beaucoup plus facile à raffiner et générera beaucoup des hydrocarbures légers.



## 5.4 Résultats de l'hydrocraquage catalytique $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$

Dans cette section, on s'est servi de certaines conditions préalablement optimisées dans le laboratoire et dans lesquelles de conversions importantes en légers ont été observées à savoir: le débit d' $\text{H}_2$  (0.13 à 0.2  $\text{L}_{\text{STP}}/\text{gmin}$ ), la pression d' $\text{H}_2$  (13.8 MPa), le catalyseur jugé performant  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ , les intervalles de températures (380-460 °C) et le temps (15-60 min) de réaction.

La nouveauté apportée réside dans le prétraitement catalytique du substrat préalablement à sa dépolymérisation et la récupération des sous-fractions, MF3 et MF4, pour un second hydrocraquage. Le but visé est l'imprégnation du catalyseur en vue de permettre à ce dernier de pénétrer plus efficacement les microstructures micellaires de sorte à améliorer la forte conversion en produits de type MF1 et MF2. Les conditions opératoires du prétraitement sont: (1) temps de prétraitement: 2 heures, (2) température de prétraitement: 200 °C, (3) le débit d'hydrogène par rapport à charge: 0.13 à 0.2  $\text{L}_{\text{STP}}/\text{gmin}$ , et (4) la pression d'hydrogénation: 13.8 MPa (2000 Psig).

Le catalyseur utilisé est à base de molybdène sous forme solide, provenant de la société Aldrich Chemical Company, Inc. [13939-06-5]. Il est introduit sous forme d'hexacarbonyle de molybdène  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  dont l'élément actif est le molybdène métallique mis en évidence par la réaction de décomposition (aux températures d'hydrocraquage) suivante, selon DEL BIANCO et coll. (1993):



Le métal dispersé réagit avec le soufre de la charge comme l'indique la réaction suivante:



La phase  $\text{MoS}_2$  a été rapportée comme étant la phase active dans l'hydrogénation et l'hydroraffinage des charges pétrolières (TOPSOE, 1993).

Les caractéristiques dudit catalyseur sont les suivantes :

- (1) pureté : 98 % ;
- (2) température de fusion : 150 °C ;
- (3) température d'ébullition : 156 °C ;
- (4) densité : 1.960.

#### 5.4.1 Définition du facteur de sévérité $R_0$

Pendant les expériences d'hydrocraquage, on a utilisé un facteur de sévérité  $R_0$ , à l'aide duquel l'évolution de la conversion de la charge est suivie. Ce facteur combine les paramètres suivants : (1) la température de la réaction, (2) le temps de réaction, (3) l'ordonnée énergétique, qui est une constante commune pour toutes les huiles lourdes, (4) la concentration du catalyseur et (5) le coefficient d'hétérogénéité, spécifique à chaque huile lourde. Selon NBIGUI (1996), le coefficient d'hétérogénéité  $\gamma$  de l'huile lourde ABVB-LBP est de 0.949. Le facteur de sévérité utilisé se définit comme suit :

$$R_0 = (t^\gamma) / \gamma * \exp[(T - T_{\text{réf}}) / \omega] * \exp[(C - C_{\text{réf}}) / \lambda * C_{\text{réf}}] \quad (5.3)$$

$T$  : température de la réaction ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_{\text{réf}}$  : température de référence ayant une valeur constante ( $100^{\circ}\text{C}$ )

$t$  : temps de réaction (en min)

$\omega$  : température caractéristique du système réactionnel ( $\omega = 26.32$ ), en  $^{\circ}\text{C}$  (détail dans l'annexe A)

$\gamma$  : coefficient d'hétérogénéité, spécifique à chaque huile lourde ( $\gamma$  de ABVB-LBP = 0.949)

$C$  et  $C_{\text{réf}}$  : concentration et concentration de référence du catalyseur

$\lambda$  : étant l'inverse de l'ordre apparent  $m$ , du catalyseur ( $\lambda = 1/m$ ).

Étant donné que nous utilisons toujours la même charge catalytique (dû à des travaux antérieurs effectués au laboratoire) nous pouvons choisir cette charge catalytique comme égale à  $C_{\text{réf}}$  ( $C = C_{\text{réf}}$ ) et alors l'équation (5.3) devient :

$$R_0 = \exp[(T - T_{\text{réf}}) / \omega] * (t^\gamma) / \gamma \quad (5.4)$$

$T_{\text{réf}} = 100^{\circ}\text{C}$  ;

$\omega = 26.32^{\circ}\text{C}$ ;

$\gamma = 0.949$  .

Dans nos essais d'hydrocraquage, la sévérité est exprimée via le logarithme décimal de  $R_0$  :  $\log(R_0)$ , et les taux massiques se rapportent tous à l'huile lourde initiale. L'importance de ce facteur, réside dans le fait qu'il minimise le nombre d'expériences nécessaires aux études pour obtenir des informations sur l'influence des variables d'opération sur les rendements « valable » après « informations ».

#### 5.4.2 Résultats de l'hydrocraquage catalytique de l'huile lourde à différentes sévérités

Une première série de 8 expériences a été effectuée selon un plan factoriel ( $2^k$ ) à 2 niveaux en vue de déterminer les effets de paramètres température, temps, et quantité de la charge, sur la conversion du substrat en divers produits (k étant le nombre de facteurs ou paramètres). Les 2 niveaux de trois (3) facteurs: température, temps et quantité de la charge sont respectivement (400 °C, 440 °C), (20 min, 50 min) et (20 g, 30 g). Les 8 combinaisons qui en résultent sont: (400 °C, 20 min, 20 g), (440 °C, 20 min, 20 g), (400 °C, 50 min, 20 g), (440 °C, 50 min, 20 g), (400 °C, 20 min, 30 g), (440 °C, 20 min, 30 g), (400 °C, 50 min, 30 g) et (440 °C, 50 min, 30 g). Ces 8 combinaisons correspondent à 4 degrés de sévérités qui sont: 6.2, 6.6, 6.9 et 7.2, calculés selon l'équation (5.4).

Il ressort de l'analyse statistique de variance que le facteur qui a plus d'effet sur la conversion est la température, suivi du temps de réaction. Ce qui cadre bien avec l'expression mathématique de l'équation (5.4) : la fonction exponentielle croît plus vite que la fonction à puissance. La quantité d'échantillon n'a pas d'effet significatif dans la plage utilisée. La sévérité tient compte des étapes de préchauffage et de refroidissement. Les résultats détaillés de l'hydrocraquage catalytique de l'huile lourde et les résultats de l'analyse de variance faite à l'aide du logiciel «STATPAC» sont respectivement présentés dans les annexes **D<sub>8</sub>** et **D<sub>9</sub>**.

Les maltènes isolés de l'huile lourde hydrocraquée ont été fractionnés à l'échelle pilote. Le but visé à travers ce fractionnement est: (1) d'évaluer les taux massiques de différentes sous-fractions de maltènes après les traitements de conversion d'une part, et (2) de récupérer les sous fractions lourdes, MF3 et MF4 pour un 2<sup>ième</sup> hydrocraquage selon le schéma 4.1 du chapitre 4 d'autre part.

Dans le souci d'avoir une quantité suffisante de sous-fractions MF3 et MF4 à hydrocraquer avec un nombre minimum d'essais (de fractionnement), nous avons jugé nécessaire de combiner les maltènes isolés des charges traitées aux mêmes sévérités [comme l'indiquent les numéros d'expériences suivants: (302 + 301), (303 + 300), (298 + 304), (299+305)] pour les fractionner sur la grosse colonne utilisée à l'échelle pilote. Dès lors, ce sont les taux massiques moyens (moyenne de 2 essais réalisés à la même sévérité) qui sont considérés.

## 1) Résultats des séparations et de quantification des produits des réactions

### a) Taux massique de maltènes

Comparé au taux initial de maltènes dans l'huile lourde non traitée (66.9 %), on remarque que le taux de maltènes isolés de l'huile lourde hydrocraquée augmente à faibles et moyennes sévérités. Dans la plage de nos sévérités préchoisies par exemple, de 76.9 % à la sévérité de 6.2, le taux de maltènes passe à 79.4 % lorsque la sévérité est augmentée à 6.6. À hautes sévérités, le taux de maltènes commence à diminuer. Nous avons constaté dans nos essais que quand la sévérité passe à 6.9, le taux de maltènes (75.6 %) amorce sa chute au fur et à mesure que la sévérité croît. Notons que le taux massique maximal de maltènes a été obtenu à la sévérité de 6.6 au-delà de laquelle commence la diminution progressive de ce taux. L'important, cependant est le taux de MF1 et MF2 mais pas celui des maltènes totaux.

### b) Taux massique d'asphaltènes

De 20.7 % à la sévérité de 6.2, le taux d'asphaltènes passe à 12.1 % lorsque la sévérité est augmentée à 7.2. Ce qui est suffisant pour dire que le taux d'asphaltènes décroît dans tous les traitements au fur et à mesure que la sévérité augmente. La conversion d'asphaltènes en produits légers justifie surtout cette diminution car le coke augmente légèrement avec la sévérité. D'après certains résultats rencontrés dans la littérature, il a été démontré qu'à haute sévérité, la diminution du taux d'asphaltènes tend à stabiliser (NBIGUI, 1996). Cela s'explique d'une part, par la résistance à la conversion, et d'autre part à la conversion des sous fractions MF3, MF4 de maltènes en asphaltènes. Nous en parlerons un peu plus loin.

### c) Taux massique de coke

La production de coke croît avec la sévérité. Le taux massique de coke passe de 1.5 % à 2.2 % quand la sévérité croît de 6.2 à 7.2.

d) Taux massique de saturés (MF1)

Le taux massique des hydrocarbures saturés croît dans les faibles et moyennes sévérités. Dans nos essais par exemple, de 8.8 % à la sévérité de 6.2, le taux de MF1 passe à 25.9 % à la sévérité de 7.2. Mais ce taux décroît dans les hautes sévérités.

e) Taux massique de mono et di-aromatiques (MF2)

Le taux massique de la sous-fraction de mono et di-aromatiques croît avec la sévérité. Il passe de 3.2 % à 6.8 %, quand la sévérité va de 6.2 à 7.2. D'après certains résultats rencontrés dans la littérature (NBIGUI,1996) lorsqu'un certain palier de sévérité est atteint, le taux massique de MF2 se stabilise.

Aux différentes sévérités 6.2, 6.6, 6.9 et 7.2, le taux massique réalisé en produits pétroliers recherchés : sous-fractions MF1 et MF2, par rapport à l'huile lourde initiale sont respectivement de 12.0 %, 16.1 %, 30.3 % et 32.7 %. Le taux massique maximal de produits recherchés (MF1 et MF2) est donc réalisé à la sévérité de 7.2.

f) Taux de polyaromatiques (MF3)

On a constaté que le taux de la sous-fraction des polyaromatiques, MF3 augmente dans les faibles sévérités. De 38.2 % dans l'huile lourde non traitée selon les résultats de fractionnement des maltènes homogénéisés isolés de l'huile lourde non traitée ci-dessus, le taux de MF3 passe à 43.7 % et 43.6 % suivant les sévérités respectives de 6.2 et 6.6. Dans les moyennes et hautes sévérités, le taux de MF3 décroît. C'est ainsi qu'il tombe à 35.0 %, puis à 29.4 %, lorsque la sévérité est augmentée à 6.9, puis à 7.2 respectivement. Cette chute s'explique par sa conversion en asphaltènes et coke, mais aussi en MF1 et MF2, dont nous verrons en détail un peu loin.

g) Taux massique de polaires (MF4)

Le taux de la sous fraction de polaires, MF4 dans l'huile lourde non traitée est de 20.3 % selon les résultats de fractionnement des maltènes isolés de l'huile lourde non traitée ci-haut. Dans nos résultats, de 21.2 % à la sévérité de 6.2, le taux de MF4 tombe de façon successive à 19.7 %, 10.3 %, 10.0 % quand la sévérité est augmentée respectivement à 6.6, 6.9, 7.2. Ce qui signifie que le taux de MF4 croît dans les faibles sévérités et diminue dans les moyennes et hautes sévérités. Le comportement de MF4 est donc similaire à celui de MF3 et la raison de la chute de MF3 est également valable pour MF4: conversion en d'autres produits tels que asphaltènes, coke etc.

Le tableau 5.8 ci-après présente les résultats traités et compilés de séparation et de quantification des produits de réactions. La figure 5.1 qui suivra ce tableau présente l'évolution des produits tels que les maltènes, les asphaltènes, le coke, et les gaz en fonction de la sévérité, alors que la figure 5.2, quant à elle, présente l'évolution de sous fractions de maltènes en fonction de la sévérité.

**TABLEAU 5.8:** Taux massiques de produits de l'hydrocraquage catalytique de l'huile lourde

sévérité Log (R <sub>0</sub> )	# Essais fractionnement	Taux massiques des produits de réactions à différentes sévérités (%)							
		Maltènes	MF1	MF2	MF3	MF4	Asphaltènes	Coke	Gaz
6.2	GC229 (298+304)	76.9	8.8	3.2	43.7	21.2	20.7	1.5	0.9
6.6	GC230 (299+305)	79.4	12.0	4.1	43.6	19.7	16.7	1.9	2.0
6.9	GC231 (300+303)	75.6	25.2	5.1	35.0	10.3	16.1	2.2	6.1
7.2	GC232 (301+302)	72.1	25.9	6.8	29.4	10.0	12.1	2.2	13.6
8.0	(*) NBIGUI # 282	40.3	16.0	8.6	12.1	3.6	7.9	6.9	44.9

(\*) NBIGUI # 282: Résultats recueillis dans la littérature (N'BIGUI, 1996).

$$R_0 = \exp[(T-100)/26.32] \cdot (t^{0.949})/0.949, T \text{ en } ^\circ\text{C}, t \text{ en min}$$

**N.B.:**

Les taux massiques sont exprimés rapport à l'huile lourde et sur une base de 100 g .

$$\Sigma \text{ Taux (\%)} \text{ de principaux produits de réactions (Maltènes + Asphaltènes + Coke + Gaz)} = 100$$

$$\Sigma \text{ Taux (\%)} \text{ de sous-fractions de maltènes (MF1 + MF2 + MF3 + MF4)} = \text{Taux Maltènes (\%)}$$

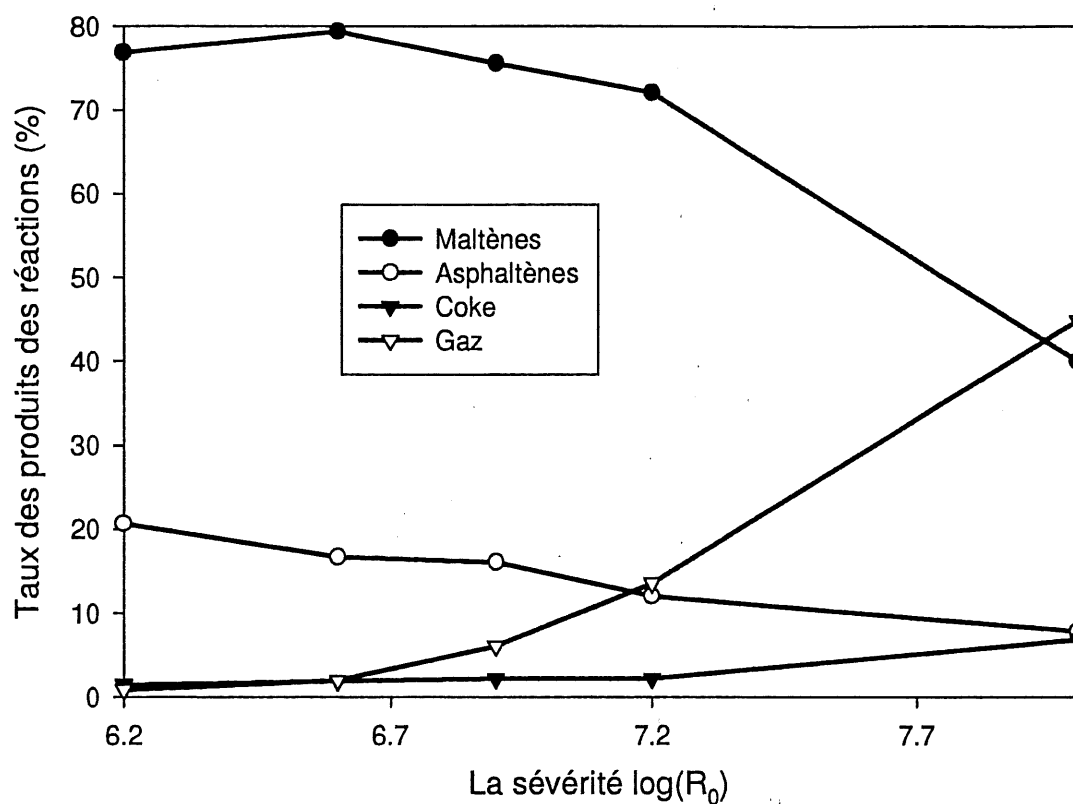


Figure 5.1: Évolution des produits des réactions en fonction de la sévérité  $\log(R_0)$

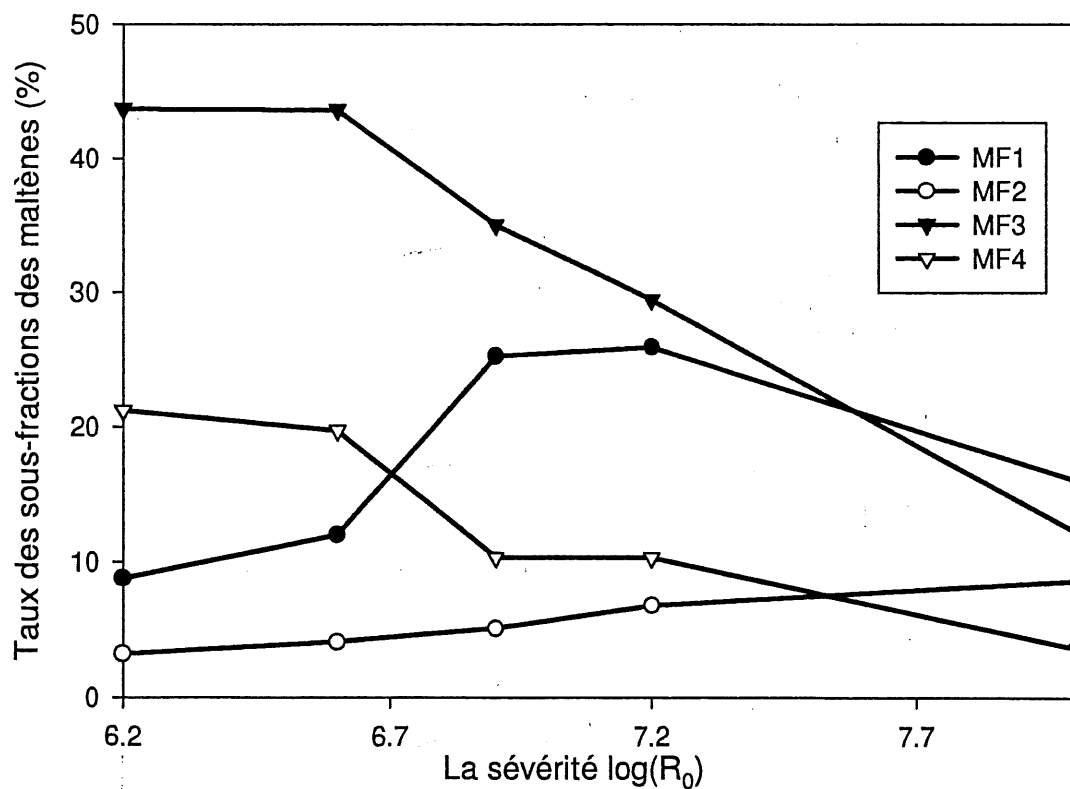


Figure 5.2: Évolution des sous-fractions des maltènes en fonction de la sévérité  $\log(R_0)$

## h) Taux massiques de gaz

Le taux massique de gaz augmente avec la sévérité tel que montré dans le tableau 5.8. De 0.9 % à la sévérité de 6.2, il passe à 13.6 % quand la sévérité est augmentée à 7.2. Cela s'explique par la fragmentation des chaînes latérales avec la sévérité. L'analyse quantitative de gaz révèle la présence des hydrocarbures allant de  $C_1$  à  $C_7$ , avec  $H_2S$  en plus. Le tableau 6.8 suivant présente la composition typique des hydrocarbures gazeux qui se forment lors de réactions.

**TABLEAU 5.9:** Résultats de séparation et de quantification de gaz de réaction(s) de l'huile lourde

Gaz identifiés et analysés	Moyenne des masses quantifiées (g)	Taux massiques (%)
<b>CH<sub>4</sub></b>	0.32	<b>9.3</b>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.03	0.9
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	0.36	<b>10.5</b>
<b>(*) H<sub>2</sub>S</b>	<b>0.80</b>	<b>23.3</b>
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.09	2.6
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	0.51	<b>15.0</b>
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0.15	4.4
<b>C<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b>	0.33	<b>9.6</b>
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	0.15	4.4
<b>C<sub>5</sub>H<sub>12</sub></b>	0.31	<b>9.0</b>
C <sub>6</sub>	0.30	8.7
C <sub>7</sub>	0.08	2.3
<b>Total</b>	<b>3.43</b>	<b>100.0</b>

N.B.: Résultats de gaz issus des charges [(20 g) et (30 g)] traitées à une sévérité de 7.2

Les résultats des effluents gazeux dans le tableau 5.9 révèlent une teneur élevée de ces derniers en hydrocarbures paraffiniques de type alcanes: CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, et C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>. Ce qui traduit l'efficacité de l'hydrocraquage. Le taux élevé en H<sub>2</sub>S (23.3 %), est une indication qu'il y a une forte désulfuration de la charge traitée à cette sévérité. Le taux de H<sub>2</sub>S rapporté à l'huile lourde est de 3.2 % [%H<sub>2</sub>S (23.3 %) x % gaz (13.6 % à la sévérité de 7.2); soit 3% de désulfuration].



#### 5.4.3 Résultats de l'hydrocraquage catalytique (Mo) de sous-fractions MF3, MF4

Le but visé dans le traitement de sous-fractions lourdes MF3 et MF4 est de: (1) chercher à comprendre le comportement de ces sous-fractions issues de maltènes isolés de l'huile lourde hydrocraquée, (2) déterminer laquelle de deux est plus susceptible de fournir des produits recherchés: MF1 et MF2, laquelle pose des problème de valorisation, (3) au cas où le traitement de l'huile lourde est suivi d'un retraitement de MF3 et MF4, dans l'optique d'accroître le rendement en produits recherchés, déterminer s'il est préférable de traiter préalablement l'huile lourde, à faible ou haute sévérité.

Quatre expériences ont été réalisées dans ce sens à une même sévérité  $\log(R_0)$  égale à 7.0, dont 2 concernaient l'hydrocraquage de MF3 et les 2 autres se portées sur MF4. La quantité de chaque sous fraction issue du fractionnement d'un échantillon étant insuffisante pour l'hydrocraquage, nous avons trouvé utile d'additionner les sous fractions issues de maltènes isolés de l'huile lourde traitée à des sévérités voisines. C'est ainsi que, l'échantillon de (l'expérience d'hydrocraquage) MF3-308 provient d'une combinaison des MF3 issus des essais de fractionnement, GC-229 et GC-230 de maltènes isolés des charges d'huile lourde traitées respectivement à des sévérités de 6.9 et 7.2; alors que l'échantillon de MF3-309 résulte d'une combinaison des MF3 issus des essais de fractionnement, GC-231 et GC-232 de maltènes isolés des charges d'huile lourde traitées respectivement à des sévérités de 6.6 et 6.2. Parallèlement, la combinaison des MF4 issus de GC-229 et GC-230 a constitué l'échantillon de MF4-311, tandis que les MF4 issus de GC-231 et GC-232 ont été combinés pour constituer l'échantillon de MF4-310. Les taux massiques des échantillons de MF3 et MF4, par rapport à l'huile lourde initiale ont été déterminés, en tenant compte de ces combinaisons (taux moyens). Les résultats détaillés sont dans l'annexe **D<sub>10</sub>**.

## 1) Résultats de la quantification de produits de réaction de MF3 et MF4

Il ressort des résultats des taux massiques par rapport à l'huile lourde initiale que, traités à la même sévérité, les polyaromatiques (MF3) issus de maltènes isolés d'une huile lourde qui a été préalablement traitée à une faible sévérité, produisent plus des produits (gaz, maltènes, asphaltènes, coke, MF1, MF2, MF3, MF4) que ceux issus de maltènes isolés d'une huile lourde traitée à haute sévérité. Il en est de même dans le traitement des polaires (MF4).

En comparant les taux massiques par rapport aux sous-fractions, on constate dans tous les cas que les polyaromatiques (MF3) produisent plus de maltènes que les polaires (MF4). Par contre, les polaires produisent plus de coke, de gaz et d'asphaltènes que les polyaromatiques. Toutefois, considérant la teneur importante de maltènes en MF3, en rapportant les taux à l'huile lourde, le taux de gaz produits par les MF3 s'avère supérieur à celui de gaz produits par les MF4.

En terme de rentabilité en produits recherchés, la sous-fraction MF3 est la plus intéressante. Elle se convertit essentiellement en maltènes et gaz. Le fractionnement de maltènes qui en découlent donne un taux élevé en produits recherchés 12.3 % à 16.1 % dépendamment de la sévérité du traitement antérieur. Elle est donc la sous fraction qui produit le maximum de produits légers.

La sous-fraction de polaire (MF4) semble avoir une structure semblable à celle d'asphaltènes. Elle produit beaucoup de coke, de gaz et d'asphaltènes par rapport à MF3. Le taux de légers qui résulte du fractionnement de maltènes qu'elle produit est faible: 2.2 % à 5.4 % dépendamment de la sévérité du traitement antérieur.

La sous-fraction de polaires, MF4 pourrait donc posait les mêmes problèmes que les asphaltènes pendant le traitement de valorisation. Les résultats de taux massiques des produits d'hydrocraquage catalytique de sous-fractions MF3 et MF4 sont présentés dans le tableau 5.10 ci-dessous. Toutes les expériences ont été réalisées à une même sévérité  $\log(R_0)$  égale 7.0, où:

$$R_0 = \exp[(T-100)/26.32] \cdot (t^{0.949})/0.949, T \text{ en } ^\circ\text{C}, t \text{ en min.}$$

**TABLEAU 5.10:** Taux de produits de l'hydrocraquage catalytique de sous fractions MF3 et MF4

# Expériences	sévérités initiales trait. huile lourde	Taux massiques par rapport aux sous-fractions traitées (%)							
		Maltènes	MF1	MF2	MF3	MF4	Asphaltènes	Coke	Gaz
MF3-308	6.9 et 7.2	93.7	30.6	7.7	43.2	12.2	0.9	0.6	4.8
MF3-309	6.2 et 6.6	91.8	29.1	7.8	42.7	12.2	0.8	0.5	6.9
MF4-310	6.2 et 6.6	68.7	22.5	4.1	17.9	24.2	17.0	3.8	10.5
MF4-311	6.9 et 7.2	59.6	18.3	3.2	16.4	21.7	24.2	7.3	8.9
		Taux massiques par rapport à l'huile lourde initiale (%)							
		Maltènes	MF1	MF2	MF3	MF4	Asphaltènes	Coke	Gaz
MF3-308 (x 32.2 %)		30.2	9.9	2.5	13.9	3.9	0.3	0.2	1.5
MF3-309 (x 43.6 %)		40.1	12.7	3.4	18.7	5.3	0.3	0.2	3.0
MF4-310 (x 20.4 %)		14.0	4.6	0.9	3.6	4.9	3.5	0.8	2.1
MF4-311 (x 10.2 %)		6.1	1.9	0.3	1.7	2.2	2.5	0.7	0.9

N.B.: L'hydrocraquage de sous-fractions, MF3 et MF4 a été réalisé à une sévérité  $\log(R_0)$  de 7.0.

#### 5.4.4 Bilan des résultats de 2 opérations d'hydrocraquage suivant le schéma 4.1 du chapitre 4

Les résultats en taux massiques réalisés au terme de 2 opérations d'hydrocraquage de l'huile lourde et de sous-fractions lourdes de maltènes, MF3 et MF4 suivant le schéma 4.1 du chapitre 4 envisagé pour la valorisation de l'huile lourde, sont présentés en détail dans l'annexe D<sub>11</sub>.

Ces résultats montrent que les taux des produits de réactions, réalisés au terme de 2 opérations d'hydrocraquage restent fortement influencés par la sévérité du premier traitement de l'huile lourde. Pour les différentes sévérités de traitement, 6.2, 6.6, 6.9 et 7.2 auxquelles on a préalablement soumis les charges d'huile lourde, le taux de produits recherchés (MF1+MF2) réalisé au terme de 2 opérations est respectivement de 33.6 %, 37.7 %, 44.9 % et 47.3 %. Le taux de sous-produits (coke + gaz) varie dans le même sens; leur taux correspondant aux différentes sévérités, 6.2, 6.6, 6.9 et 7.2, est respectivement de 8.5 %, 10.0 %, 11.6 % et 19.1 %. Par contre, on constate une chute du taux des résidus [asphaltènes + (MF3 + MF4)<sub>secondaires</sub>]. À ces sévérités de 6.2, 6.6, 6.9, et 7.2, il est respectivement de 57.0 %, 53.0 %, 40.6 % et 36.6 %.

On remarque dans le traitement de l'huile lourde que, le taux de conversion d'asphaltènes est plus élevé que celui de polaires (MF4) et qui lui est plus élevé que le taux de conversion de polyaromatiques (MF3). On constate également dans le traitement de sous fractions MF3 et MF4 que le taux de conversion de MF4 est plus élevé que celui de MF3.

Les asphaltènes sont donc plus réactifs que les MF4, qui sont à leur tour, plus réactifs que les MF3. La présence des composés sulfurés possédant les liaisons C-S, plus faciles à craquer, dans les asphaltènes et dans la sous-fraction MF4, justifierait la rapidité de leur conversion. Le gain en MF3 (14 %) et en MF4 (4 %), observé à la sévérité de 6.2, s'expliquerait par la conversion prématurée d'asphaltènes. À la sévérité de 6.6, les MF4 ont aussi amorcé leur conversion; le gain en MF3 (13 %) résulterait de la conversion conjuguée d'asphaltènes et de MF4. C'est à la sévérité de 6.9 que les MF3 commencent à se convertir. L'ordre décroissant de facilité à réagir, des 3 composés s'écrirait donc comme suit: Asphaltènes > Polaires (MF4) > Polyaromatiques (MF3). Le tableau 5.11 ci-dessous, présente de façon résumée, les résultats en détail dans l'annexe D<sub>11</sub>.

**TABLEAU 5.11:** Bilan des résultats en taux massiques (%) des 2 opérations d'hydrocraquage

Type d'hydrocraquage: 1 <sup>er</sup> ou 2 <sup>e</sup> hydro.	Sévérité log(R <sub>0</sub> )	Sous-produits		Résidus			Produits recherchés		
		Coke	Gaz	Asphaltènes	MF4	MF3	MF2	MF1	(MF1+MF2)
1 <sup>er</sup> hydrocraquage	7.2	2.2	13.6	12.1	(10.0)	(29.4)	6.8	25.9	32.7
2 <sup>e</sup> hydrocraquage	7.0	0.9	2.4	2.8	6.1	15.6	2.8	11.8	14.6
<b>Bilan du cas 1</b>		<b>19.1 %</b>		<b>36.6 %</b>			<b>47.3 %</b>		
1 <sup>er</sup> hydrocraquage	6.9	2.2	6.1	16.1	(10.3)	(35.0)	5.1	25.2	30.3
2 <sup>e</sup> hydrocraquage	7.0	0.9	2.4	2.8	6.1	15.6	2.8	11.8	14.6
<b>Bilan du cas 2</b>		<b>11.6 %</b>		<b>40.6 %</b>			<b>44.9 %</b>		
1 <sup>er</sup> hydrocraquage	6.6	1.9	2.0	16.7	(19.7)	(43.6)	4.1	12.0	16.1
2 <sup>e</sup> hydrocraquage	7.0	1.0	5.1	3.8	10.2	22.3	4.3	17.3	21.6
<b>Bilan du cas 3</b>		<b>10.0 %</b>		<b>53.0 %</b>			<b>37.7 %</b>		
1 <sup>er</sup> hydrocraquage	6.2	1.5	0.9	20.7	(21.2)	(43.7)	3.2	8.8	12.0
2 <sup>e</sup> hydrocraquage	7.0	1.0	5.1	3.8	10.2	22.3	4.3	17.3	21.6
<b>Bilan du cas 4</b>		<b>8.5 %</b>		<b>57.0 %</b>			<b>33.6 %</b>		

Suite à l'observation de résultats du tableau 5.11 ci-dessus, on peut affirmer que pour avoir un rendement maximal en produits recherchés, MF1 et MF2, il convient de traiter l'huile lourde préalablement à une à (haute) sévérité (environ 7.2) qui conduit à une production maximale de MF1 et MF2, après quoi on procédera au traitement à une sévérité de même grandeur, de sous-fractions lourdes de maltènes, MF3 et MF4, si requis.

#### 5.4.5 Résultats obtenus dans l'hydrocraquage catalytique de l'huile lourde ABVB-LBP, avec l'introduction de certaines techniques innovatrices

Bien que le traitement de sous-fractions MF3 et MF4 en plus de celui de l'huile lourde initiale, permet dans les conditions optimales (cas 1 du tableau 5.11) d'augmenter le rendement en produits recherchés de 14.6 %, nous avons investigué d'autres possibilités d'optimiser le rendement en produits voulus. Pour ce faire, nous avons mis en œuvre quelques techniques innovatrices que nous avons combinées à celles déjà existantes au laboratoire et qui ont conduit à des résultats intéressants.

##### 1) Techniques employées

En vue d'optimiser le rendement en produits recherchés, on a introduit les techniques suivantes:

##### a) La quantité du catalyseur

On utilisait 0.1 % de masse catalytique par rapport à la charge à traiter. Nous avons décidé d'augmenter cette quantité à 0.5 %, par rapport à charge.

##### b) Isolation de coke initialement dans l'huile lourde avant le traitement

Compte tenu du fait que le coke est aussi responsable de la désactivation du catalyseur quand sa teneur devient importante, on a pensé à l'isolation de coke initialement dans l'huile lourde, préalablement au traitement en vue de diminuer l'effet négatif qu'il a sur le catalyseur d'une part, et de pourvoir déterminer avec précision le taux de coke formé durant les réactions d'autre part.

#### c) Passage aux ultrasons de l'ensemble échantillon et catalyseur

Pour permettre au catalyseur de pénétrer plus efficacement les micelles des matrices des asphaltènes et des maltènes, on a envisagé de mettre le catalyseur en contact avec l'huile lourde diluée dans un solvant facilement évaporable tel que le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , et ensuite soumettre le ballon contenant l'ensemble au bain aux ultrasons. C'est ainsi qu'aussitôt le coke isolé via filtration, le catalyseur est introduit dans la solution, constituée d'asphaltènes, de maltènes et du solvant ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Après l'ajout du catalyseur, le ballon contenant l'ensemble est passé au bain aux ultrasons pendant 90 min après quoi, l'ensemble est laissé se décanter pendant 12 h, avant d'évaporer le solvant jusqu'à masse théorique du filtrat, formé de maltènes et d'asphaltènes.

#### d) Prétraitement

Ayant constaté que les conditions initiales du prétraitement mentionné ci- haut ne conduisaient pas une amélioration significative du rendement, nous avons modifié les conditions d'opération:

- (1) de 200 °C auparavant, on est passé à 350 °C de température de prétraitement,
- (2) de 2 heures initialement, on est passé à 12 heures de prétraitement, réparties comme suit:
  - un prétraitement de 2 heures à 350 °C, 2000 Psig, et 0.2  $\text{L}_{\text{STP}}/\text{gmin}$  dans un premier temps
  - un prétraitement de 10 heures à 350 °C, sous 750 à 400 Psig, et 0.08 à 0.02  $\text{L}_{\text{STP}}/\text{gmin}$ .

Le but du prétraitement de la charge reste le même que précédemment, il est réalisé à une température qui ne provoque pas la réaction de la charge. Celle-ci ne réagit qu'à partir de 380 °C.

#### e) Régénération de l'activité catalytique

Étant donné que le catalyseur peut être désactivé et par la formation de coke, et par la température de la réaction (si élevée), on a pensé à une façon de régénérer le catalyseur ou de maintenir l'activité catalytique dans le milieu réactionnel durant le temps de la réaction. Notre réacteur étant un réacteur batch, et considérant que le catalyseur employé est sous forme de poudre, la technique imaginée pour maintenir l'activité catalytique dans le milieu réactionnel, consistait à arrêter la réaction une fois la moitié du temps de réaction écoulée, et d'ajouter la même quantité du catalyseur qu'au début (0.5 %).

## 2) Résultats obtenus avec les techniques innovatrices

Six expériences (de 20 g) ont été réalisées. Le taux massique (par rapport à l'huile initiale) en produits recherchés (MF1 + MF2) le plus bas dans cette série d'expériences est 41.5 % à la sévérité de 7.0, soit 8.8 % de plus que le taux maximal (32.7 %) de ces produits obtenus dans les anciennes conditions de l'hydrocraquage de l'huile lourde à la sévérité de 7.2. Le taux maximal réalisé est de 50.8 %, à la sévérité de 7.2, soit 18.1 % de plus que le taux massique maximal (32.7 %) de mêmes produits obtenus dans l'hydrocraquage catalytique précédent avec le même catalyseur et à la même sévérité. Ce taux de 50.8 % dépasse aussi de 3.5 %, le taux maximal de 47.3 % résultant de la somme du taux de l'hydrocraquage de l'huile lourde à une sévérité de 7.2 et de celui de l'hydrocraquage des sous-fractions des maltènes MF3 et MF4 à la sévérité de 7.0 dans les conditions antérieures (tableau 5.11 et annexe D<sub>11</sub>). Deux des expériences (313 et 314) faites avec autres catalyseurs tels que UdeS et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub> à une sévérité de 7.1, ont donné dans l'ordre, 42.0 % et 44.3 % comme taux en produits désirés. Alors que l'expérience 233 faite par NBIGUI (1996) avec le Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub> à la même sévérité a donné un taux de 36.9 % en ces mêmes produits.

Au titre des taux de conversion: pour l'essai 315 qui a produit le taux maximal de 50.8 %, à la sévérité de 7.2, les taux de conversion d'asphaltènes, de MF4 et de MF3 sont respectivement de 68.7 %, 85.3 %, et 39.3 %; alors que dans le traitement de l'huile lourde précédent, à la même sévérité, les taux de conversion de ces composés étaient respectivement de 62.5 %, 50.7 % et 22.9 %. Même à la sévérité de 7.0, qui a produit le taux minimal de 41.5 %, les taux de conversion d'asphaltènes, de MF4 et de MF3 restent élevés et sont respectivement de 63.5 %, 70.2 %, 24.1 %. Il résulte de l'observation de ces données que le taux de conversion d'asphaltènes est dans cette série, inférieur à celui de MF4 dont le taux reste toujours très élevé par rapport à celui de MF3 comme dans le traitement antérieur. La chute du taux d'asphaltènes s'explique par la forte conversion de MF4 et MF3 qui se transforment également en asphaltènes.

On a aussi essayé de déterminer l'influence de chaque technique. Pour ce faire, lors de l'essai 316, on n'a pas procédé à un prétraitement. Le taux en produits recherchés obtenu est de 42.0 %. Pendant l'expérience 317, nous avons omis le prétraitement et la régénération; le taux en MF1 et MF2 était de 41.5 %. Les résultats détaillés dans l'annexe D<sub>12</sub>, sont dans le tableau 5.12 suivant.

**TABLEAU 5.12: Résultats (\*) réalisés avec les techniques innovatrices**

# Expér.	Sévérité	Sous-produits		Résidus de réactions			Produits recherchés			
	Log(R <sub>0</sub> )	Coke	Gaz	Asphaltènes	MF4	MF3	MF2	MF1	(MF1+ MF2)	Maltènes
HL-312	7.1	0.7	8.4	10.1	7.0	26.7	10.2	36.9	<b>47.1</b>	80.8
HL-313	7.1	0.6	9.9	14.2	6.7	26.6	8.3	33.7	<b>42.0</b>	75.3
HL-314	7.1	4.3	10.3	13.9	3.2	24.0	9.6	34.7	<b>44.3</b>	71.5
HL-315	7.2	5.1	7.8	10.1	3.0	23.2	9.3	41.5	<b>50.8</b>	77.0
HL-316	7.1	1.8	14.6	11.8	3.9	25.9	8.3	33.7	<b>42.0</b>	71.8
HL-317	7.0	1.3	11.7	11.8	6.1	27.6	9.8	31.7	<b>41.5</b>	75.2

(\*) Taux massique par rapport à l'huile lourde initiale.

Bien que le nombre très limité d'expériences n'ait pas permis d'établir de façon très précise la responsabilité de chaque technique, il semble que chacune des techniques a apporté sa part de contribution. Toutefois, les effets les plus remarquables sont attribuables à la technique de passage au bain aux ultrasons de la solution, suivi du prétraitement.

On constate par ailleurs que l'expérience 315 réalisé avec le catalyseur super-acide Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub> a généré plus de coke que les autres expériences, 312, 313, 315 et 316 réalisées respectivement avec les catalyseurs: Mo, UdeS, Mo et Mo à la même sévérité de 7.1.

### 3) Problèmes rencontrés

Il faut signaler que nous avons connu un problème de chute du débit [de 4 à 2.5 L<sub>STP</sub>/min soit de 0.2 à 0.12 L<sub>STP</sub>/gmin par rapport à charge retenue dans cette serie d'essais (20 g) ] dû à un problème de colmatage du bulleur durant les expériences 313, 314 et 316. Cela a entraîné également un problème de diminution de la pression d'opération (2000 Psig) pour se situer entre 1700 et 1800 Psig. Pendant l'expérience 317, à 8 minutes de la fin, il y a eu une panne au niveau du système de chauffage, ayant provoqué une chute progressive et irrémédiable de la température en raison de 2 °C/min. C'est pourquoi, l'expérience initialement prévue pour 36 min à 440 °C. a été considérée comme une expérience de 31min correspondant à une sévérité de 7.0.



#### 5.4.6 Résultats de l'hydrocraquage catalytique du brut de Doba

Deux expériences d'hydrocraquage ont été réalisées sur 25 g du brut de Doba. Les produits obtenus sont les mêmes que ceux de l'huile lourde. À l'exception d'asphaltènes, l'évolution des produits en fonction de la sévérité reste la même. Dans le traitement de ce brut, on assiste à une augmentation du taux massique d'asphaltènes. Il passe de 2.0 % dans le brut non traité à 5.9 % et 6.0 % lorsqu'il est traité respectivement à des sévérités de 6.8 et 6.9. Cette augmentation du taux d'asphaltènes provient de la conversion de MF3 et MF4 qui se convertissent aussi en d'autres produits (MF1, MF2, gaz, et coke). Les taux de MF1, de MF2, de coke et d'asphaltènes ont augmenté alors que ceux de MF3 et MF4 ont diminué. Le tableau 5.13 ci-après, résume les résultats détaillés dans l'annexe D<sub>13</sub>. L'annexe D<sub>14</sub> présente les images de produits de réactions.

**TABLEAU 5.13:** Résultats en taux massiques de l'hydrocraquage du brut de Doba (%)

# Essais	Sévérité (*)	Sous-produits		Asphaltènes	Sous fractions de maltènes				Maltènes
	Log(R <sub>0</sub> )	Coke	Gaz		MF4	MF3	MF2	MF1	
318	6.8	0.8	2.1	5.9	6.2	21.7	12.8	50.5	91.2
319	6.9	1.6	4.2	6.0	5.7	15.6	13.4	53.5	88.2

(\*) Hypothèse: Compte tenu de la nature très visqueuse du brut, dans le calcul de la sévérité, on a fait l'hypothèse qu'il a le même coefficient d'hétérogénéité  $\gamma$  que l'huile lourde ABVB-LBP.

#### 5.4.7 L'application de l'hydrocraquage catalytique aux bruts lourds à transporter par pipeline

Lorsque le pétrole brut est de type lourd (viscosité et densité élevées) et que son évacuation par pipeline du champ de production à une destination donnée est requise comme il en est le cas du brut de Doba, une opération de conversion sur le champ de production est préférable à d'autres techniques pouvant également permettre le transport du brut.

L'objectif de l'opération de conversion du brut est double: (1) rendre le brut évacuable par pipeline sans ajout d'un autre diluant d'une autre source que le brut lui-même d'une part et, (2) conserver au résidu du brut considéré, les qualités indispensables pour sa valorisation d'autre part.

La technique consiste à hydrocraquer une partie du brut dans un hydroviscoréducteur avant de le désasphalter à l'aide d'un solvant adéquat. Le brut désasphalté de faible viscosité, est alors mélangé avec la partie du brut non traité. Les fractions respectives de 2 constituants du brut sont ajustées de sorte que le brut synthétique puisse être transportable sans problème.

Les asphaltènes (ou asphaltes) durs obtenus peuvent être utilisés pour les besoins énergétiques du champ de production. Le gaz produit lors de l'hydrocraquage peut servir à la production de l'hydrogène nécessaire à l'hydrocraquage. Ce sont là, quelques avantages du procédé.

L'augmentation du taux massique d'asphaltènes d'une part, et des taux de saturés (MF1) et de mono et diaromatiques d'autre part, due à la conversion de polyaromatiques (MF3) et de polaires (MF4) lors de l'hydrocraquage, démontre bien que l'application du procédé tel décrit (hydrocraquage catalytique après étêtage suivi d'un désasphaltage) contribuerait grandement à la réduction de la viscosité du brut et partant, facilitera son évacuation par pipeline.

Chauffer simplement un brut lourd pour faciliter son transport par pipeline est une des solutions. Mais cela peut comporter des inconvénients: (1) si le pipeline est sous terrain et que la destination est lointaine, le brut peut se refroidir rapidement et devenir visqueux d'une station de pompage à une autre, pouvant provoquer de blocage; (2) le design (conception) des pompes étant fait en tenant compte de la viscosité du brut, une telle technique nécessite des pompes de forte puissance, gourmandes d'énergies; (3) ces pompes poseront de problèmes d'entretien et maintenance d'une part, et connaîtront des usures prématurées d'autre part. Utilisé sous forme d'hydroviscoréduction, l'hydrocraquage a comme autre avantage de minimiser ces inconvénients. MF3 et MF4 augmentent à faible sévérité pour chuter à moyenne et haute sévérité; Ils se convertissent aussi en asphaltènes. Le taux d'asphaltènes chute lorsque la sévérité monte, et se stabilisent après.

La figure 5.3 ci-dessous présente le schéma intégrant le procédé d'hydrocraquage utilisé sous forme d'hydroviscoréduction et qui vise la réduction de la viscosité d'un brut lourd dont le transport par pipeline est requis.

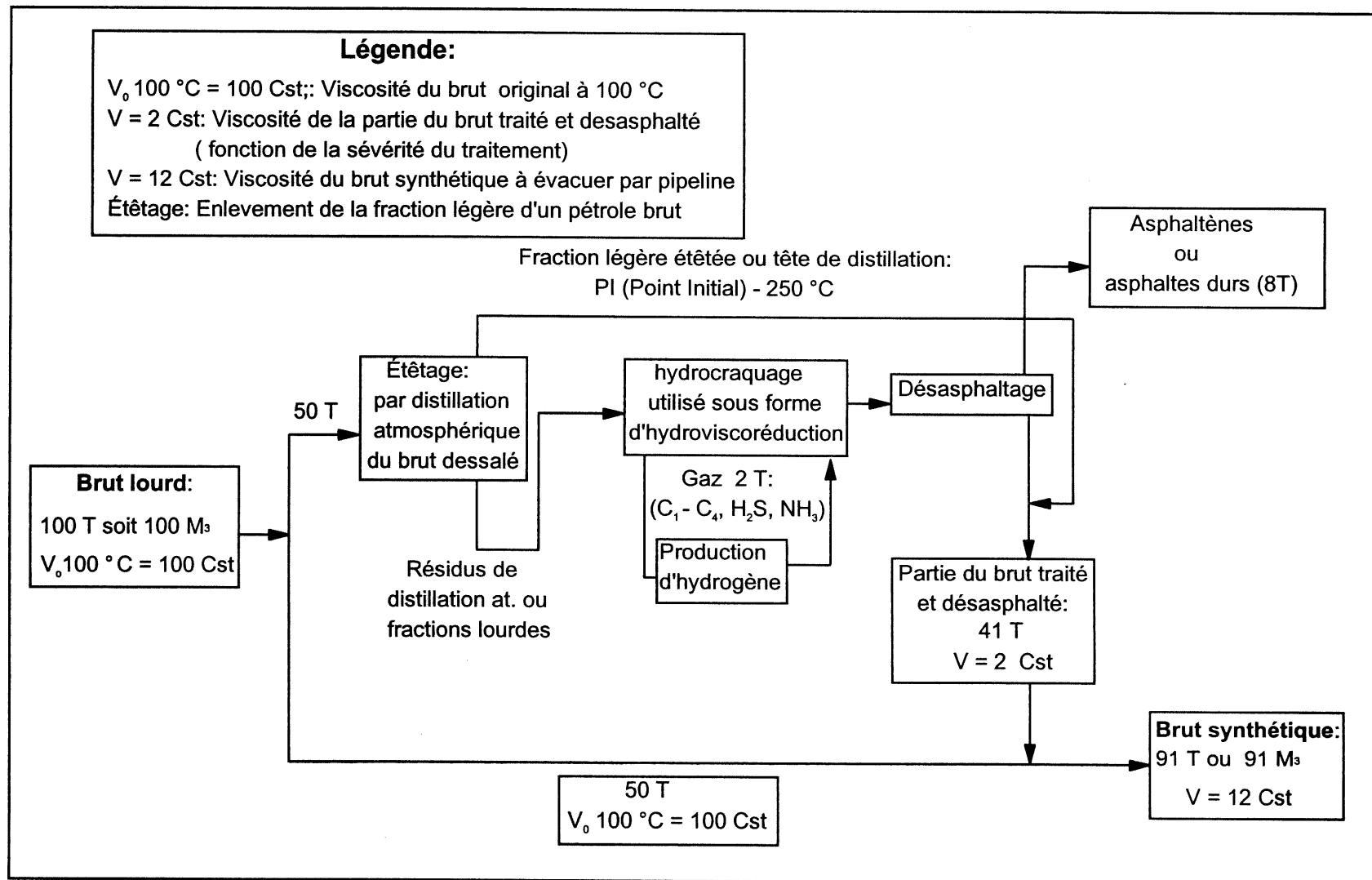


Figure 5.3 : Application du procédé d'hydrocraquage utilisé sous forme d'hydroviscoréduction, dans un schéma visant la réduction de la viscosité d'un brut lourd dont l'évacuation du champ de production à une destination donnée est requise par pipeline (LEPAGE et coll., 1990), p.129 et 175.

## CONCLUSIONS

Les travaux de recherches ont été axés principalement sur trois activités: (1) la séparation par solubilité des substrats étudiés, en asphaltènes, maltènes et coke qui sont les fractions principales, (2) le fractionnement de fractions de maltènes et d'asphaltènes en 4 sous fractions chacune par chromatographie à élution des solvants à polarité croissante, et (3) la conversion par hydrocraquage catalytique de charges.

L'étude montre que la conversion maximale en saturés (MF1) et en mono et di-aromatiques (MF2), est obtenue à la sévérité de 7.2 (soit 440 °C et 50 min ou 450 °C et 31 min). À cette sévérité, le taux de ces deux produits, les plus recherchés, est de 32.7 %.

Il ressort du bilan du traitement avec retraitement que, si l'hydrocraquage de l'huile lourde doit être suivi de celui de sous-fractions de polyaromatiques (MF3) et de polaires (MF4) qui sont les sous-fractions lourdes des maltènes, il est intéressant de traiter l'huile lourde initialement à une sévérité qui puisse produire le taux maximal en produits recherchés, ensuite, retraiter les sous-fractions MF3 et MF4 à la même sévérité. Dans le traitement de l'huile lourde suivi de celui de MF3 et MF4, le taux maximal en produits recherchés est de 47.3 % (14.6 % de plus).

Dans le traitement de l'huile lourde, nous avons observé que le taux d'asphaltènes diminue lorsque la sévérité croît. À haute sévérité, ce taux se stabilise. Les asphaltènes se convertissent en maltènes, gaz et coke. Le taux de maltènes augmente dans les faibles et moyennes sévérités, puis diminue dans les hautes sévérités. Les taux de coke et de gaz augmentent quand la sévérité augmente. De même que le taux de maltènes, les saturés (MF1) ont un taux qui augmente avec les faibles et moyennes sévérités, et chute à haute sévérité. Le taux des mono et di-aromatiques (MF2) croît avec les faibles sévérités, mais moins vite que celui de MF1. À une certaine sévérité, ce taux se stabilise. Les taux de MF3 et de MF4, augmentent avec les faibles sévérités, et diminuent avec les moyennes et hautes sévérités du fait de leur conversion en d'autres produits.

Il a été observé dans le traitement de MF3 et MF4 que, MF3 produit plus de maltènes, mais moins d'asphaltènes et de coke; par contre, comparée à MF3, la sous fraction MF4 produit plus

de coke, de gaz et d'asphaltènes, mais moins de maltènes . Ce qui démontre l'existence d'une interconversion entre les asphaltènes et les maltènes lors de traitement thermique.

L'analyse de gaz montre une teneur importante en hydrocarbures paraffiniques de type alcanes des produits hydrotraités et une forte désulfuration, prouvant ainsi l'efficacité de l'hydrogénation et le bénéfice environnemental du procédé d'hydrocraquage catalytique.

L'introduction des techniques innovatrices a conduit à un taux de production très important en produits recherchés (MF1 et MF2) qui est de 50.8 % par rapport à l'huile lourde initiale, à une sévérité de 7.2. . Pour la première fois le taux par rapport à l'huile lourde en ces produits se situe au-dessus de 40 %. Cette production est due à la forte conversion des asphaltènes et surtout de MF4 et MF3.

Dans le traitement du pétrole brut de Doba, République du Tchad (Afrique), les taux des produits de réactions varient dans le même sens que ceux des produits de réactions de l'huile lourde à l'exception du taux d'asphaltènes qui ici, augmente quand la sévérité croît. Cette augmentation provient de MF3 et MF4 qui se convertissent en asphaltènes, et en produits légers (MF1, MF2). Cette observation nous amène à affirmer que le procédé d'hydrocraquage peut être appliqué non seulement pour valoriser des résidus pétroliers, mais aussi pour réduire la viscosité des bruts lourds dont l'évacuation par pipeline est requise. Dans ce cas, il doit être suivi d'un désasphaltage et précédé d'un étêtage (enlèvement de la fraction légère du brut) via distillation atmosphérique.

## **RECOMMANDATIONS**

Considérant le rendement, très important, obtenu en produits recherchés, avec l'introduction de techniques innovatrices, il semble que le perfectionnement et l'optimisation de telles techniques (dispersion du catalyseur via les ultrasons et ajout progressif du catalyseur) ainsi qu'une combinaison adéquate de solvatation, d'agents interfaciaux et d'une énergie de dispersion intense sont essentiels pour la destruction de l'état d'agrégation des asphaltènes et de sous-fractions MF3 et MF4 pouvant donner lieu à des conversions plus élevées.

En ce qui concerne le fractionnement par chromatographie séquentielle à élution des solvants (SESC) Il a été constaté que la dilution des échantillons à fractionner dans de petits ballons jaugés de 50 ml (en remplacement de ceux de 100 ml) avec une petite quantité du solvant de base (le pentane et le toluène respectivement pour le fractionnement de maltènes et d'asphaltènes) évite les précipitations responsables de certaines pertes éventuelles.

Quant au montage de la colonne, le temps que prenne le chargement du gel pour éviter la formation de bulles a été optimisé (réduit) en versant préalablement au gel, le maximum du solvant de base (à titre indicatif au moins 2/3 de 300 ml requis avec la petite colonne).

## BIBLIOGRAPHIE

- ACZEL, T., COLGROVE, S.G., DENIS, L.W., & REYNOLDS, S.D. (1989) *Detailed characterization of synthetic fuel streams*, P. 122-136.
- AIMOTO, K., NAKAMURA, I., & FUJIMOTO, K. (1991) *Transfer hydrocracking of heavy oil and its model compounds*, Energy & FUELS, Vol.5, N° 5, P. 739-744.
- AKHTAR, S., SHARKEY, A.G., SCHULTZ, J.L., YAVORSKY, P.M. (1974) *Organic sulfur compounds in coal, hydrogenation products*, A.C.S., Div. Fuel Chem., Preprint, 19:207.
- ALI, M.F., BUKHARY, A., & MUSBAH-UL-HASAN (1989) *Structural characterization of arabian heavy crude oil residue*, Fuel Science & Technology Int'l., 7(8), P. 1179-1208.
- ALI, M.F., & SALEEM, M. (1988) *Asphaltenes in Saudi Arabian heavy oil solubility & molecular weights in hydrocarbon solvents*, Fuel Science & Technology Int'l., 6(5), P.541-556.
- ALTAJAM, M.A., & TERNAN, M. (1989) *Hydrocracking of Athabasca bitumen using Co-Mo catalysts supported on wide pore carbon extrudates*, Fuel, Vol. 68, August, P.955-960.
- ALTGELT, K.H., & HIRSCH, E. (1970) *GPC Separation & integrated structural analysis of petroleum heavy ends*, Separation Science, 5(6), P. 855-862.
- ANDRÉDOU, P. (1993) *Hydroviscoréduction d'une huile lourde résiduaire ABVB-81*, Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, 125 p.
- ANTHONY, D.B., & HOWARD, J.B. (1976) *Coal devolatilization & hydrogasification*, A.I.Ch.E. journal, Vol. 22, P. 625-656.
- APPLEBY, W.G., GIBSON, J.W., & GOOD, G.M. (1962) *Coke formation in catalytic cracking, I & EC process design & development*, Vol. 1, N° 2, April, P.102-110.
- BALTISBERGER, R.J., PATEL, K.M., WETTLAUER, D.G., ROVANG, J.W., WOOLSEY, N.F., & STENBERG, V.I. (1981) *Separation & characterization of lignite derived from preasphaltenes by gel permeation chromatography and nuclear magnetic resonance spectrometry*, A.C.S., Div. Fuel Chem., Preprint, 26(2):38.
- BARTLE, K.D., MARTIN, T.G., WILLIAMS, D.F. (1975) *Chemical nature of a super-critical extract of coal at 350 °C*, Fuel, 54:226.
- BELINKO, K., & PRUDEN, B.B. (1988) *Solids separation from CANMET hydrocracked pitch*, AOSTRA Journal of Research, Vol. 4, N° 2, Spring, P. 103-107.

- BILLON, A., BOUSQUET, J., & ROSSARIE, J. (1988) *HYVAHL F & T processes for high conversion & deep refining of residues*, National Petroleum Refiners Association (NPRA) paper N° AM-88-62, Annual meeting, San Antonio, TX.
- BODUSZYNSKI, M.M. (1985) *Characterization of heavy crude components*, Preprints, Symposium, A.C.S., Div. of Petroleum Chemistry, Inc., Vol. 30, N° 4, 09/85, P. 626-635.
- BODUSZYNSKI, M.M., BALDEV, R.C., & HENRYK, P. (1977) *Investigation on Romashkino Asphaltic Bitumen. I. Use of ion-exchange & adsorption chromatography*, Fuel, Vol. 56, April, P. 145-148.
- BODUSZYNSKI, M.M., & POCHOPIEN, T.S. (1977) *Investigation on Romashkino Asphaltic Bitumen. 2. Study of maltenes fractions using inverse gas-liquid chromatography*, Fuel, Vol. 56, April, 149-152.
- BODUSZYNSKI, M.M., CHADHA, R.B., & POCHOPIEN, T.S. (1977) *Investigation on Romashkino Asphaltic Bitumen. 3. Fractionation of asphaltenes using ion-exchange chromatography*, Fuel, Vol. 56, October, P. 432-436.
- BODZEK, D., KRZYŻANOWSKA, T., MARZEC, A. (1979) *Heterocompounds present in asphaltenes from various products of coal hydrogenation*, fuel, Vol. 58 (3) P.196-202.
- BOMBAUGH, K.J., DARK, W.A., & KING, R.N. (1968) *Gel permeation chromatography: New application & techniques*, Journal of polymer science: Part C, N° 21, P. 131-142.
- BONONI, A., BRION, Y., & BRULE, B. (1984) *Dosage des asphaltènes dans les bitumes par chromatographie sur gel perméable*, Collection colloques & séminaires, Inst. Français du Pétrole, Vol.40, P. 273-278.
- BROWN, F.R., FRIEDMAN, S., MAKOVSKY, L.E., & SCHWEIGHARDT, F.K. (1977) *Infrared characterization of coal-derived asphaltenes and their acidic and basic components*, Appl. Spectrosc., 31:241.
- BUKKA, K., MILLER, J.D., HAUSON, F.V., & OBLAD, A.G. (1994) *Characterization of circle cliffs oil sands of Utah*, Fuel Processing Technology, Vol. 38, P. 111-125.
- BUNGER, J.W. (1985) *Inhibition of coke formation in hydrothermal cracking of residual oils*, Symposium on mechanisms of coke formation, Div. of Petrol. Chemical. Inc., A.C.S., Chicago, September 8-13.
- BUTZ, T., & OELERT, H.H. (1995) *Application of petroleum asphaltenes in cracking under hydrogen*, Fuel, Vol. 74, N° 11, P.1671-1676.
- CASTELLANOS, E., NEUMANN, H.J., & PRIETO, J. (1993) *Thermal cracking, thermal hydrocracking & catalytic cracking of desasphalted oils*, Fuel Science & Technology Int'l, 11(12), P. 1731-1758.



- CECILE, N., SIEWE, & FLORA, T.T. (1998) *Hydrodesulfurization of Cole Lake diesel fraction catalysts: Influence of hydroprocessing medium and source of H<sub>2</sub>*, Energy and Fuel, Vol.12, P. 598-606, 1998.
- CHMIELOWIEC, J., BESHAI, J., E., & GEORGE, A.E (1980) *Separation, characterization & analysis of polynuclear aromatic hydrocarbon ring classes Lioydminster & Medicine River oils*, Fuel, Vol. 59, P. 839-845.
- CHOUDHARY, N., & SARAF, D.N. (1975) *Hydrocracking: A review*, Ind. Eng.Chem., Prod. Res. Dev., Vol. 14, N° 2, P. 74-83.
- CONVERS, A. & VALAIS, M. (1992) *World refining trends & prospects*, Indian Institute of Petroleum, Dehra Dun.
- COOPER, T.A., & DALLARD, D.K., W.P. (1962), *Thermal cracking, visbreacking & thermal reforming*, *Advances in petroleum chemistry & refining*, Interscience publishers, Vol. 6, New- York, London, P. 171-237.
- CORMA, A., WOJCIECHOWSKI, B.W. (1983) *Recent work on the fundamentals of catalytic cracking*, Symposium on advances in catalytic cracking, Div. of Petroleum Chemical, Inc., A.C.S., Washington, D.C., August 28-September 2.
- DAUTZENBERG, F.M., & DEDEKEN, J.C. (1985) A.C.S., Preprint., Div. Pet. Chem., 30(1), 8
- DECROOCQ, D., BULLE, R., CHATILA, S., FRANCK, J.P., & JACQUIN, Y.(1978) *Craquage catalytique des coupes lourdes*, Édition Technip, Paris, 149 p.
- DELBIANCO, A., ZANGIROLAMI, A., & DICARLO, S. (1993) *New developments in deep hydroconversion of heavy residues with dispersed catalysts*. Part 2: Effects of the severity in products yield and quality.
- DELBIANCO, A. (1995) *The role of highly dispersed catalyst in upgrading*, Conrad Workshop on bitumen upgrading chemistry, Calgary, June 8-9, Alberta.
- DERLAGE, L.J., FINKBONE, H.N., KING, S.J., CHOSAL, J., BAILEY, M.E. (1978) *Non aqueous potentiometry of coal-derived asphaltenes and model nitrogen-containing compounds in acetophenone and nitrobenzene*, Fuel, 57, P. 479.
- DEVOS, A., Heinrich, G. TRUFFINET, P. & VILLETTE, F. (1990) «*La longue route vers la conversion profonde*». Petrole et techniques (revue de l'association française des techniciens du pétrole), N° 357, P. 27.
- DOLBEAR, G.E., & PHAN, H.N. (1988) *Isolation of asphaltenes using a continuous precipitation method*, Fuel Science & Technology Int'l., 6(4), P. 471-481.

- EDSTROM, T., & PETRO, B.A. (1967) *Gel permeation chromatographic: Studies of polynuclear aromatic hydrocarbon materials*, Polymer preprints, Div. of Polym. Chem., A.C.S. meeting, Chicago, P.1227-1231.
- FARCASIU, M. (1977) *Fractionation & structural characterization of coal liquids*, Fuel, Vol.56 (1) P.9-14
- FISHER, I.P. (1987) *Residuum catalytic cracking: effect of the composition of vacuum tower bottoms on yield structure*, Fuel, Vol. 66, September, P.1192-1199.
- FUHR, B.J., HOLLOWAY, L.R., & REICHERT, C. (1985) *Characterization of bitumen by thin layer chromatography with flame ionisation detection*, AOSTRA Journal of Research, Vol. 1, N° 4, P. 281-288.
- GOURLAOUEN, C. (1984) *Étude de la taille & de la structure des asphaltènes des pétroles bruts par G.P.C. Applicabilité de la diffusion de la lumière*, Thèse, Edition technip, Paris 179 p. (P.1- 46).
- GRIZZLE, P.L., & SABLITNY, D.M. (1986) *Automated liquid chromatographic compound class group-type separation of crude oils and bitumens using chemically bonded aminosilane*, Anal. chem., Vol. 58, P. 2389-2396.
- HASAN, M., SIDDIQUI, M.N., & ARAB, M. (1988) *Separation & characterization of asphaltenes from Saudi Arabian Crudes*, Fuel, Vol. 67, August, P. 1131-1134.
- HATCH, L.F., & MATAR, S. (1981) *From hydrocarbons to petrochemicals*, Houston: Gulf publishing Company, Book Division, 220 p.(P.1-26).
- HECK, R.H., RANKEL, L.A., & DIGUISEPPI, F.T. (1993) *Kinetic & mechanistic effects in residue hydrocracking*, Prepr. A.C.S., Div. of Petroleum Chem., Vol. 38 (2), P. 417-421.
- HECK, R.H., RANKEL, L.A., & DIGUISEPPI, F.T. (1992) *Conversion of petroleum residue from Maya crude: effects of H-donors, hydrogen pressure & catalyst*, Fuel Processing Technology, Vol. 30, P. 69-81.
- HEINRICH, G., VALAIS, M., PASSOT, M., & CHAPOTEL, B. (1991) «*Mutations of world refining: challenge & answers*», 13<sup>e</sup> Congrès mondial du pétrole, Buenos Aires, Vol. 3, P.189-198.
- HISAMITSU, T., KOMORI, K., & OZAKI, H. (1987) *The role of cobalt & nickel added to molybdenum-alumina in hydrotreating catalysts*, Catalyst deactivation, DELMON, B., & FROMENT, G.F., Editors, Elsevier science publishers B.V., Amsterdam, P. 259-268.
- HO, B., & BRIGGS, D.E. (1982) *Small angle X-ray scattering from coal-derived liquids*, Colloids Surfaces, Vol.4 (3), P. 285 – 303.

- I.F.P. (1989) *Gazoline production in the next decade: new trends*, Brochure de la direction industrielle de l'Institut Français du Pétrole, Symposium Venezia cité dans WAUQUIER, J.P. (1994), P.418.
- IGNASIAK, T., KEMP-JONES, A.V., & STRAUZ, O.P. (1977) *The molecular structure of Athabasca asphaltene, Cleavage of the carbon-sulfure bonds by radical ion electron transfer reactions*, Journal Org. Chem., Vol. 42, N° 2, P. 312-320.
- IGNASIAK, T., STRAUZ, O.P., & MONTGOMERY, D.S. (1977) *Oxygen distribution & hydrogen bonding in Athabasca asphaltene*, Fuel, Vol. 56, October, P. 359-365.
- JACOBS, S.F., & FILBY, R.H. (1983) *Liquid chromatographic fractionation of oil-sand & crude oil asphaltenes*, Fuel, Vol. 62, October, P. 1186-1195.
- KIRCHER, C.C. (1991) *Separation & characterization of fractions from Maya, Heavy Arabian, & Hondo crudes oils*, Fuel Science and Technology Int'l., 9(3), P. 379-395.
- KISER, M.D. (1982) *A comparison of simulated distillation to true boiling point distillation H-coal, distillates*, A.C.S., Fuel div., 27(3-4), P. 114-117.
- KOTLYAR, L.S., MORAT, C., & RIPMEESTER, J.A. (1991) *Structural analysis of Athabasca maltenes fractions using distortionless enhancement by polarization transfer (DEPT) related  $^{13}\text{C}$  N.M.R. sequences*, Fuel, Vol. 70, January, P. 90-94.
- LATER, D.W., LEE, M.L., BARTLE, K.D., KONG, R.C., & VISSILAROS, D.L. (1981) *Chemical class and characterization of organic compounds in synthetic fuels*, Anal. Chem., Vol.53 (11), P. 1612 -1620.
- LEPAGE, J.F., CHATILA, S.G., & DAVIDSON, M. (1990) *Raffinage & conversion des produits lourds du pétrole*, Éditions Technips, Paris, 190 p.
- LEPERCHEC, P., FIXARI, B., ELMOUCHNINO, J., & PEUREUX, S. (1993) *New development in deep hydroconversion of heavy oil residues with dispersed catalysts*, Prepr. A.C.S., Div. of petr. Chem., Vol. 38(2), P. 401-416.
- LIU, Y.C., SHEU, Y.E., CHENT, S.H., & STORM, D.A. (1995) *Fractal structure of asphaltenes in toluene*, Fuel, Vol. 74, N° 9, P. 1352-1356.
- LIU, C., ZHOU, J., QUE, G., LIANG, W., & ZHU, Y. (1994) *Hydrocracking of Gudao residue with dispersed-phase Mo catalyst*, Fuel, Vol. 73, N° 9 P. 1544-1550.
- LIU, C., ZHOU, J., QUE, G., LIANG, W., & ZHU, Y. (1993) *Hydrocracking kinetics of Gudao residue in the presence of dispersed-phase catalyst*, Symposium on residue upgrading, Div. Petr. Chem., Inc., 205<sup>th</sup> National Meeting, A.C.S., Denver, CO, March 28 - April 2, Vol.38 (2) P.446-452.

- LOSIER, L. (1990) *Rapport environnemental sur l'industrie du raffinage du pétrole au Canada, 1987*, Rapport SPE1/PN/3, Environnement Canada, Ottawa, 113 p.
- MAEKAWA, Y., & TEKEYA, G. (1983) *Upgrading of coal derived-liquids*, Liquid fuel technol. Vol.1(2), P.104-114.
- MARUSKA, H.P., & RAO B.M.L. (1987) *The role of polar species in the aggregation of asphaltenes*, Fuel Science & Technology Int'l., 5(2), P. 119-168.
- MAZZA, G.A., & CORMACK, D.E. (1988) *Thermal cracking of major chemical fractions of Athabasca bitumen*, AOSTRA Journal of Research, Vol. 4, P. 293-230.
- McKAY, J.F., AMEND, P.J., HARNSBERGER, P.M., COGSWELL, T.E., & LATHAM, D.R. (1981) *Composition of petroleum heavy ends. 1. Separation of petroleum > 675 °C residues*, Fuel, Vol. 60, January, P. 14-16.
- McKAY, J.F., HARNSBERGER, P.M., ERICKSON R.B., COGSWELL, T.E., & LATHAM, D.R. (1981) *Composition of petroleum heavy ends. 2. Characterization of compound types in petroleum > 675 °C residues*, Fuel, Vol. 60, January, P. 17-26.
- McKAY, J.F., LATHAM, D.R., & HAINES, W.E. (1981) *Composition of petroleum heavy ends. 3. Comparison of the high-boiling petroleum distillates & petroleum 675 °C residues*, Fuel, Vol. 60, January, P. 27-32.
- MOHANTY, S., KUNZRU, D., & SARAF, D.N. (1990) *Hydrocracking, a review*, Fuel, Vol. 69, December, P. 1467-1472.
- MONDRAGON, F., & OUCHI, K. (1984) *New method for obtaining the distillation curves of petroleum products & coal-derived liquids using a small amount of sample*, Fuel, Vol. 3, January, P. 61-65.
- MOSHOPEDIS, S.E., & HAWKINS, R.W. (1981) *Fractionation of oil sands bitumen and coal derived liquids*, Information series 94, Alberta Research Council, P. 1-10.
- NBIGUI, T. (1996) *Approche cinétique non homogène aux systèmes complexes: application à l'hydrocraquage des huiles lourdes résiduelles*, Thèse de doctorat ès sciences appliquées, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, 227 p.
- OVEREND, R.P., CHORNET, E. (1990) *Heavy oil cracking: the case of non homogeneous kinetics*, Canad. Journ. Phys., Vol. 68, P. 1105-1111.
- PAYZANT, J.D., HOGG, A.M., MONTGOMERY, D.S., & STRAUSS, O.P. (1985) *A field ionisation mass spectrometric study of the maltenes fractions of Athabasca bitumen*, AOSTRA Journal of Research, Vol. 1 N° 3, P. 175-210.

- PETRAKIS, L, RUBERTO, G.R., YOUNG, C.D., & GATES, B.C. (1983) *Catalytic hydroprocessing of SRC- II Heavy distillates fractions. 1. preparation of the fractions by liquid chromatography*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 22, P. 292-298.
- PHILIPS, C.V., & ANTHONY, R.G. (1982) *Separation of coal-derived liquids by gel permeation chromatography*, Fuel, Vol. 62, April, P. 357-363.
- POIRIER, M.A., & DAS, B.S. (1984) *Characterization of polynuclear aromatic hydrocarbons in bitumen, heavy oil fractions boiling above 350 °C by GC-MS*, Fuel, Vol. 63, P. 361-367.
- RANKEL, L.A. (1993) *Hydroprocessing of heavy oil over Co-Mo/ Carbon supported catalysts*, Energy & Fuels, Vol. 7, P. 937-942.
- RAO, B.M.L., & SERRANO, J.E. (1986) *Viscometric study of aggregation interaction in heavy oil*, Fuel Science & Technology Int'l., 4(4), P. 483-500.
- RAVEY, J.C., DUCOURET, G., & ESPINAT, D. (1988) *Asphaltenes macrostructure by small angle neutron scattering*, Fuel, Vol. 67, November, P. 1560-1567.
- REYNOLDS, J.G. (1987) *Characterization of heavy residua by application of a modified D<sub>2007</sub> & asphaltene separation: Effect of solvents on physical & chemical proprieties of fractions derived from Hondo 850 °F residuum*, Fuel Science & Technology Int'l., 5(5), P. 593-620.
- REYNOLDS, J.G. (1985) *Characterization of heavy residua by application of a modified D<sub>2007</sub> separation & electron paramagnetic resonance*, Liq. Fuel Tech., 3(1), P. 73-105.
- SANFORD, E.C. (1993) *Mechanism of coke prevention by hydrogen during residuum hydrocracking*, A.C.S., Div. Petr. Chem., Preprint., P.413-416.
- SCHULTZ, H., & MIMA, M.J. (1980) *Composition of methods for determination of asphaltenes, oil & insolubles- Part II*, A.C.S., Div. of Fuel Chem., Vol. 25, N° 1, Houston, Texas, P. 18-23.
- SCHWAGER, I., YEN, T.F. (1979) *Chromatographic separation & characterization of coal-derived asphaltenes*, Fuel, Vol.58 (3), P. 219 –227.
- SELUCKY, M.L., HAFERMAN, P., LACCHELLI, A., & MANSKE, T. (1985) *Thin-layer chromatography as a alternative to SARA analysis of coal derived liquids*, Liquids Fuels Technology, 3(1), P. 15-54.
- SETTELEN, D., ISOARD, P., PLOTON, L., & ABRIGEON, E. (1974) *Influences biologiques et psychologiques de la pollution atmosphérique: à propos du cas particulier des raffineries du pétrole*, Édition: Masson: Paris, 327 p.
- SHABTAI, J., NAG, N.K., & MASSOTH, F.E. (1987) *Catalytic fonctionnalités of supported sulfides IV. C-O hydrogenolysis selectivity as a function of promotor type*, Journal of catalysis, Vol. 104, P. 413-423.

- SMITH, P.A.S., ROMINE, J.C., & CHOU, S.S.P. (1979) *Composition of H-coal asphaltenes preasphaltenes : acid-base separation & oxidative degradation*, A.C.S., Div. Pet. Chem., Prepr., 24 (4), P. 974.
- SPEIGHT, J.G. (1991) *The chemistry & technology of petroleum*, Second édition, revised & expanded, Western Research Institute, 270, Madison Avenue, New York, N.York, 760 p.
- SPEIGHT, J.G., & PANCIROV, R.J., (1984) *Structural types in petroleum asphaltenes as deduced from pyrolysis/Gas chromatography/Mass spectrometry*, Liquids Fuels Technology, 2(3), P. 287-305.
- SPEIGHT, J.G., & MOSCHOPEDIS, S.E. (1981) *Chemistry of asphaltenes*, Adv. Chem. Ser., 195, P. 1.
- SPEIGHT, J.G., & MOSCHOPEDIS, S.E. (1979) *On the molecular nature of the petroleum asphaltenes*, A.C.S., 178<sup>th</sup>, Meeting of A.C.S., Washington D.C., September 10-11, P.910-923.
- STEEDMAN, W. (1985) *Coal asphaltenes : A review*, Fuel Processing Technology, Vol. 10, P. 209-238.
- STERNBERG, H.W., RAYMOND, R., & SCHWEIGHARDT, F.K. (1975) *Acid-base structure of coal-derived asphaltenes*, Science, 188 :49.
- STORM, A.D., & SHEU, E.Y. (1995) *Characterization of colloidal asphaltenic particles in heavy oil*, Fuel, Vol. 74, N° 8, P. 1140-1145.
- STRAUSZ, O.P., LOWN, E. M. (1991) *Structure features of asphaltenes of Athabasca bitumen related to upgrading performance*, Fuel Science & Technology, Int'l., 9(3), P. 269-281.
- STRAUSZ, O.P., CHEN, H.H., MONTGOMERY, D.S. (1988) *Hydrocracking of Athabasca bitumen using oil-soluble organometallic catalysts. Part II. Comparison of naphthenates and metal acetylacetonate with nickel carboxylate as oil-soluble liquid phase hydrocracking catalysts*, AOSTRA Journal of Reseach, Vol. 4, P. 143-152.
- TAKEGAMI, Y., WATANABE, Y., SUZUKI, T., MITSUDO, T.A., & ITOH, M. (1980) *Structural investigation on column-chromatographed vacuum residues of various petroleum crudes by <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance spectroscopy*, Fuel, Vol. 59, April, P. 253-259.
- TOPSOE, H. (1983) *Hydroprocessing II, fundamental aspects, surface proprieties & catalysis by non metal : oxides, sulfides & other transition metal compounds*, Bonnelle, J.P., Delmon, B., & Derouane, E.G., (Edts.), REIDEL, D. pub. Co., Doratecht, HOLLAND, 562p.
- TURENKO, F.P., SAKHAROVSKII, V.G., NIKOLENCO, L.D., & BARANSSKII, A.D. (1972) *NMR-IR & UV spectroscopic studies of the higher molecular portion of pyrolysis of resins of humus coals*, Fiz Khim. Issled zaimodeistviya Solei Shehelochnykh Metal, 81, P.134-6.

- WANG, R. (1993) *Cracking and destructuring studies of topped Athabasca heavy oil in a high shear jet reactor system*, Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, 87 p.
- WARD, J.W. (1993) *Hydrocracking processes & catalysis*, Fuel Processing Technology, Vol. 35, P. 55-85.
- WAUQUIER, J.P. (1994) *Raffinage du pétrole : Pétrole brut, produits pétroliers & schémas de fabrication*, Éditions Technip, Paris, 478 p.
- WIEHE, I. (1995) *Coking kinetics & limits*, Conrad workshop on bitumen upgrading chemistry, Calgary, June 8, 1995.
- XU, Y., KOGA, Y., & STRAUSZ, O.T. (1995) *Characterization of Athabasca asphaltenes by small angle X-ray scattering*, Fuel, Vol. 74, N° 7, P. 960-964.
- YEN, T.F. (1981) *Structural differences between asphaltenes isolated from petroleum & from coal liquids*, Chemistry of asphaltenes, Washington, D.C., 195, BUNGER & LI Editors, P. 260.

Mémoire de maîtrise:

**Nombre total des pages: 119 p.**

N.B.:

Les annexes n'étant pas comptés selon le protocole de rédaction et de dépôt d'un essai, d'un mémoire ou d'une thèse de 1990 (page 17)



**ANNEXE A:**

**FORMULES POUR LE CALCUL DE CERTAINS PARAMÈTRES**

## ANNEXE A<sub>1</sub>: FORMULES POUR LE CALCUL DE CERTAINS PARAMÈTRES:

Débit d'H<sub>2</sub> par rapport à charge à traiter = débit d'hydrogénation (L<sub>STP</sub>/min)/ la charge (g)

MHSV: la vitesse massique horaire spatiale (h<sup>-1</sup>) = Charge (g)/h \* 1/cat(g)

GHSV = [ Vgaz (T, P)/h]\* (1/Vcat.) (pas important dans notre recherche donc n'a pas été calculée)

Θ: temps de résidence = 1/ GHSV

Lors de la caractérisation par chromatographie séquentielle à élution des solvants, la vitesse linéaire V<sub>linéaire</sub> (cm/min) = Débit<sub>solvant</sub> (ml/min)/ Aire (cm<sup>2</sup>)  
= Débit[ml/min \* cm<sup>3</sup>/ml]/ Aire (cm<sup>2</sup>) = V(cm/ min)

La quantité du catalyseur utilisée [ Masse<sub>Mo</sub> (g) = 0.1 % de la charge à traiter(g)] est calculée comme suit: la charge catalytique étant sous forme d'hexacarbonyle de molybdène [Mo(CO)<sub>6</sub>], la charge catalytique à prélever est:

$$X \text{ g Mo} = [\text{Masse molaire } [\text{Mo(CO)}_6] * 0.1 \% \text{ Yg charge}] / \text{Masse molaire Mo} \Rightarrow$$

$$X \text{ g Mo} = [264 \text{ g} * 0.1 \% * Y \text{ g de charge}] / 96 \text{ g}$$

Calcul de la densité d<sub>4</sub><sup>15</sup> de l'huile lourde ABVB connaissant la densité API = 8 (WANG, 1993):

la densité standard: S = 141.5 / (API + 131.5) = 1.002 d<sub>4</sub><sup>15</sup> ( WAUQUIER, 1994)

$$\Rightarrow d_4^{15} = [141.5 / (\text{API} + 131.5)] / 1.002$$

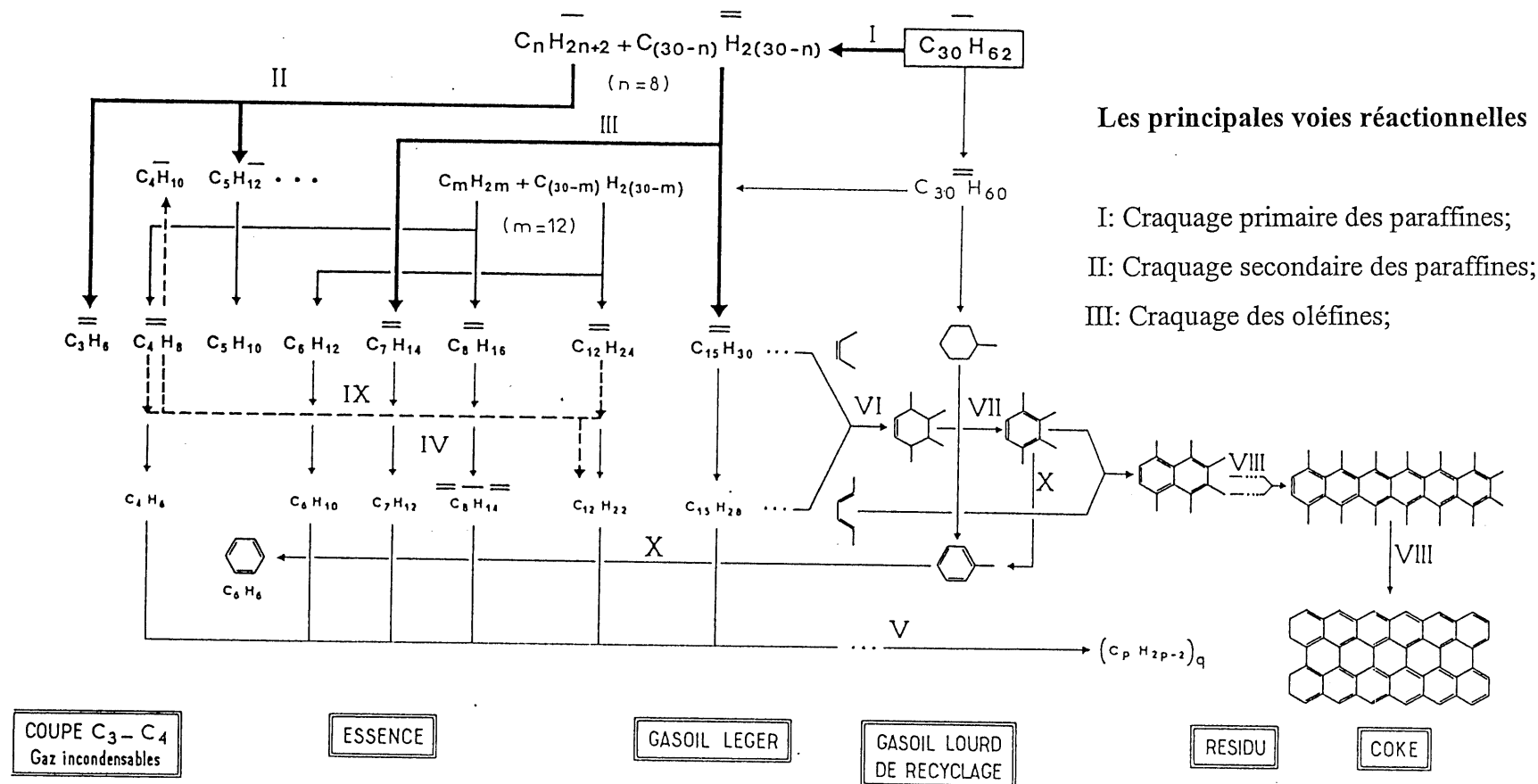
$$= [141.5 / (8 + 131.5)] / 1.002$$

$$d_4^{15} = 1.012$$

Définition de ω:

Dans l'équation (5.3) pour le calcul de R<sub>0</sub> (page 90), ω est la température caractéristique du système réactionnel qui lorsque multiplié par ln2 est égal à l'intervalle de température requis pour doubler le taux de réaction à une conversion donnée, les autres variables étant des constantes.

**ANNEXE B:**  
**PROCÉDÉS DE CONVERSION DES HUILES LOURDES:**  
**SCHÉMAS (DES PROCÉDÉS) ET FIGURES**



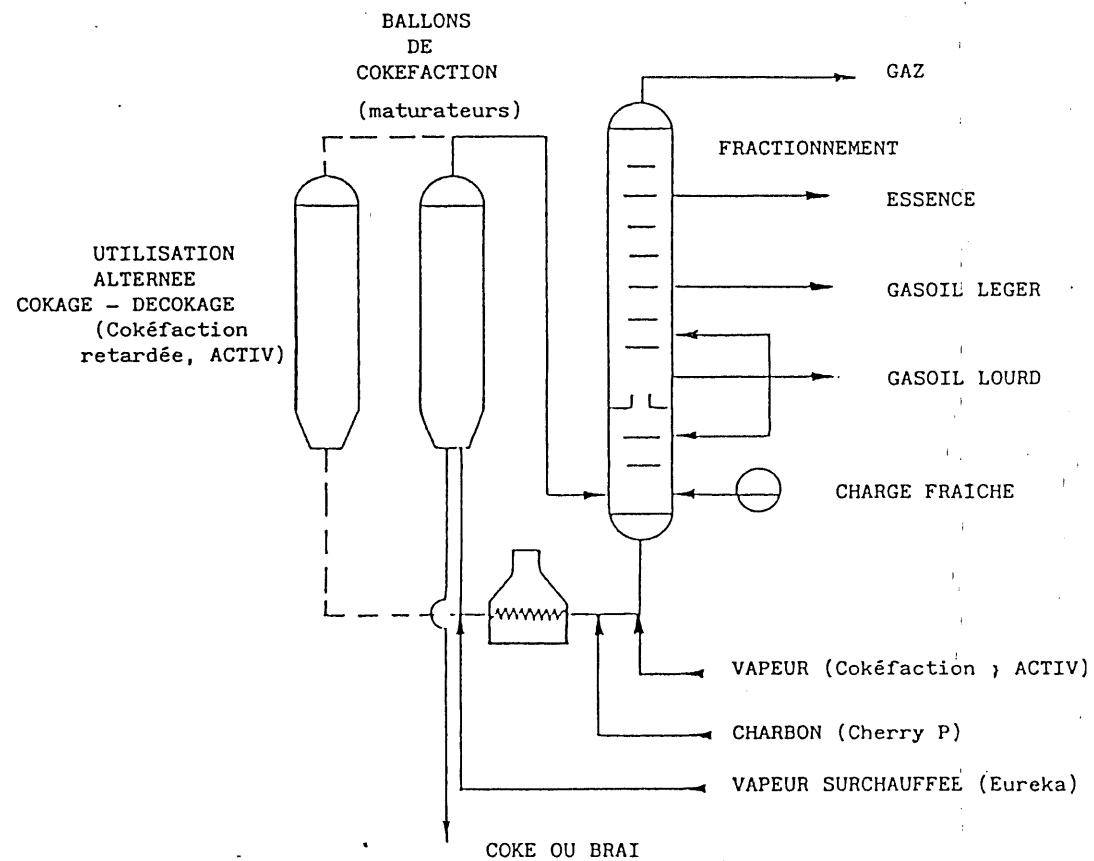
IV: Déshydrogénation des oléfines en dioléfine; V: Oligomérisation des dioléfines conjuguées;

VI: Cycloaddition des oléfines et des dioléfines; VII: Déshydrogénation des cycles naphténiques;

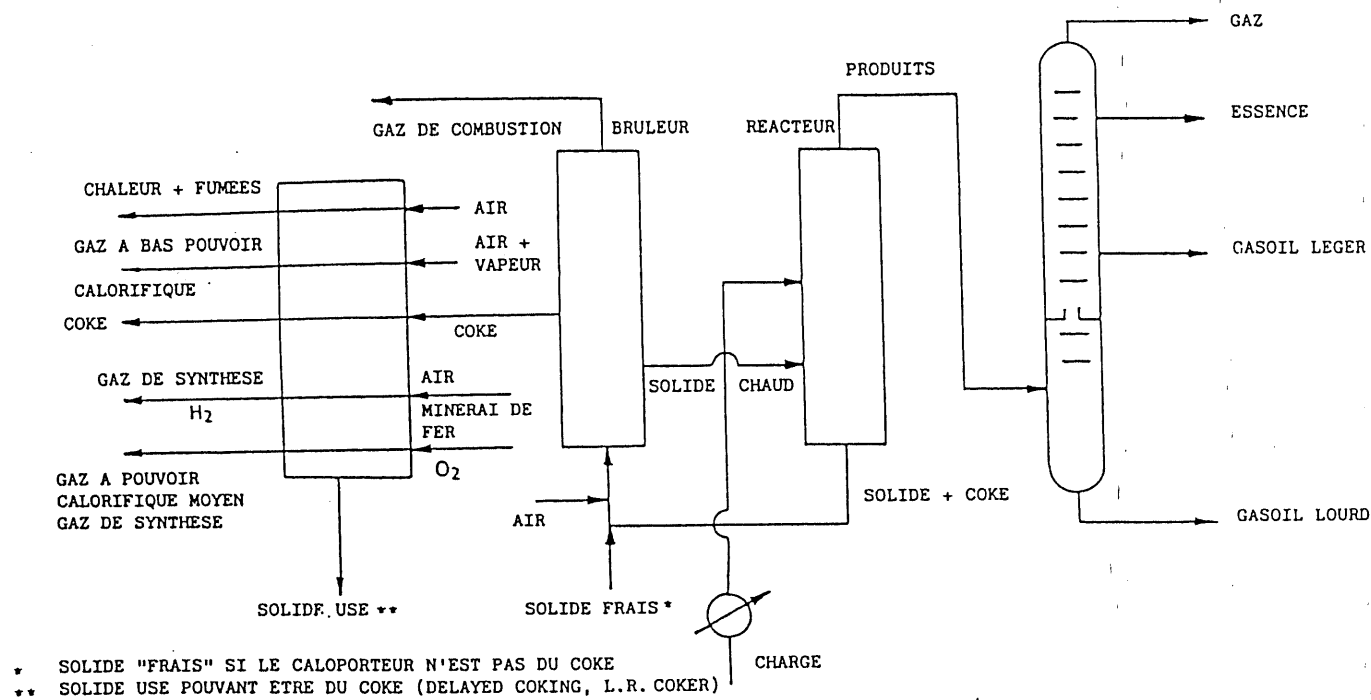
VIII: Cycloaddition, déshydrogénation, désalkylation et condensation successives impliquées dans la formation du coke;

IX: Transfert d'hydrogène (si le craquage catalytique); X: Désalkylation des alkyaromatiques.

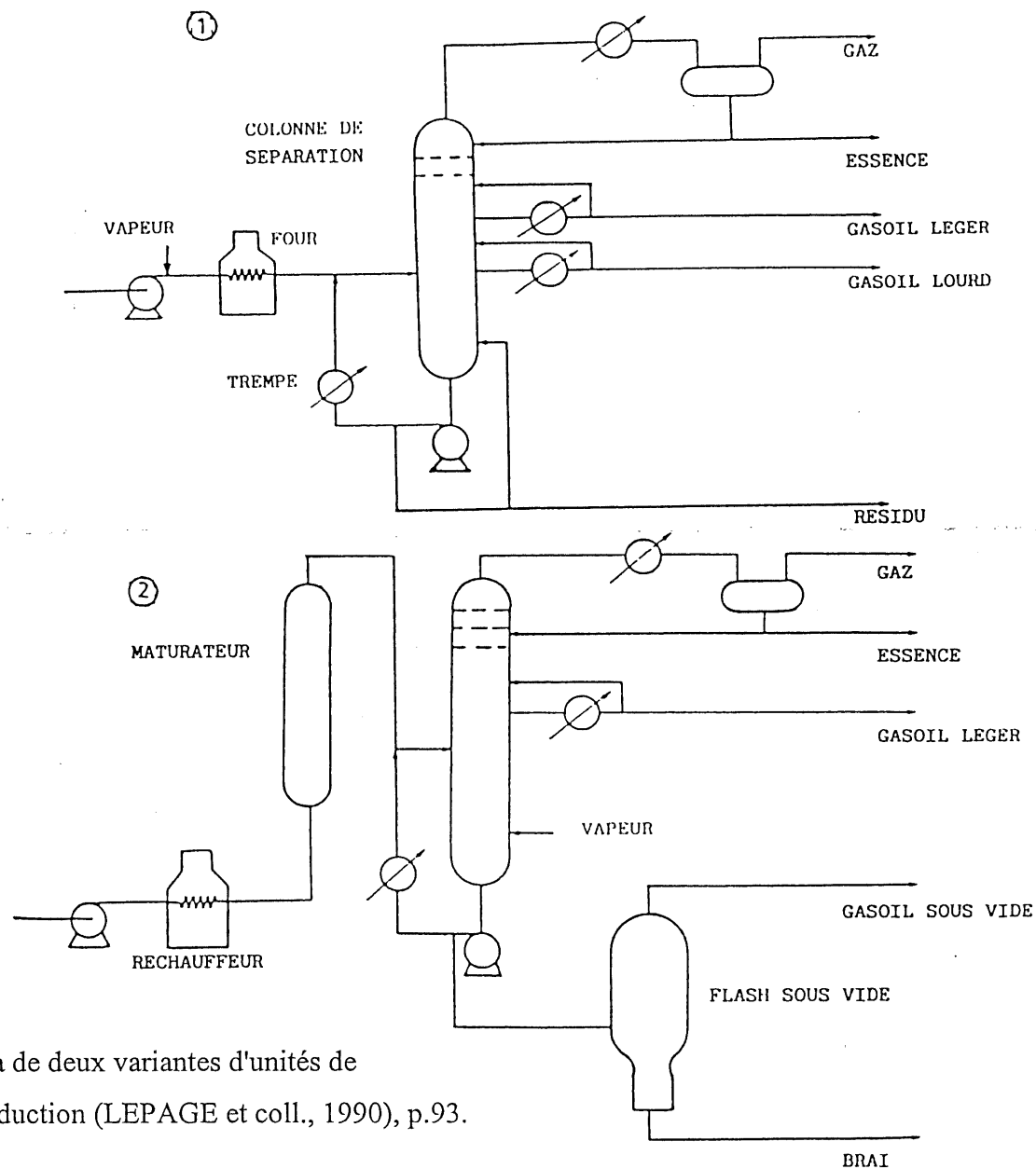
ANNEXE B<sub>1</sub>: FIGURE 3: Schéma réactionnel du craquage thermique d'un alcane (DECROOCQ et coll., 1978), p. 10.



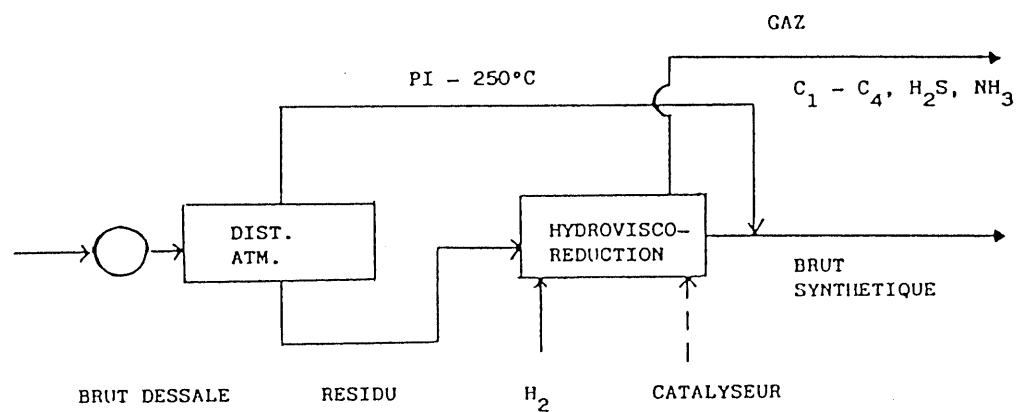
ANNEXE: B<sub>2</sub>: Schéma des procédés de la famille de la cokéfaction retardée (LEPAGE et coll., 1990), p. 48.



ANNEXE B<sub>3</sub>: Schéma des procédés de la famille de cokéfaction à lit fluidisé (LEPAGE et coll., 1990), p. 51.

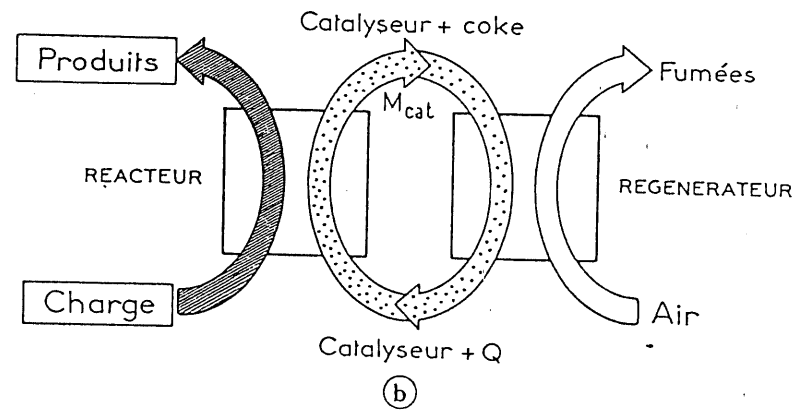
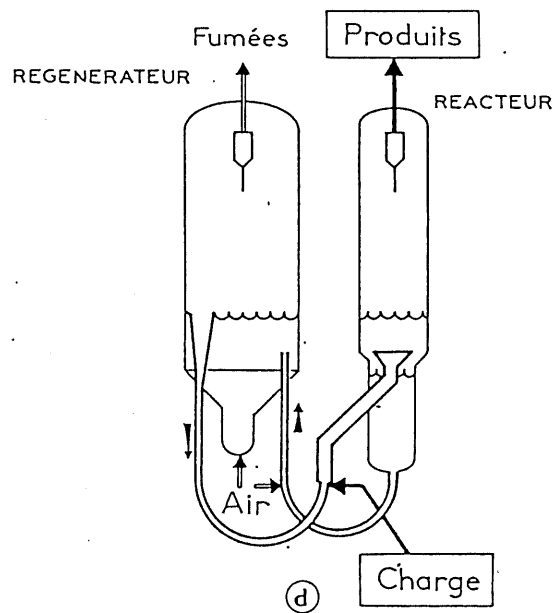
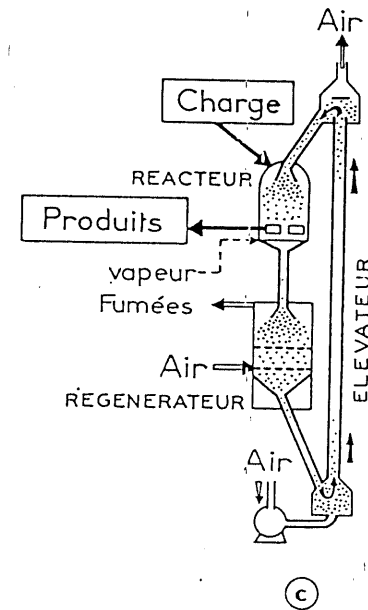
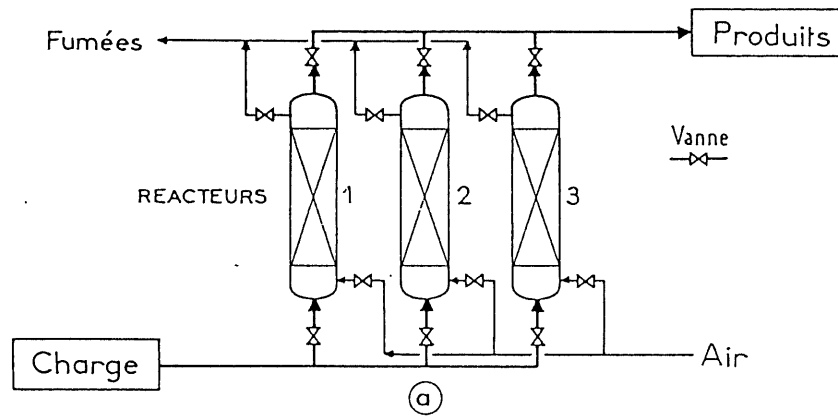


ANNEXE B<sub>4</sub>: Schéma de deux variantes d'unités de viscoréduction (LEPAGE et coll., 1990), p.93.



ANNEXE B<sub>5</sub>: Exemple de schéma incorporant une unité d'hydroviscoréduction, destinée réduire la viscosité des bruts lourds, en vue de faciliter leur évacuation par pipeline du champ de production vers les raffineries ou les lieux d'embarcation (LEPAGE et coll., 1990), p. 129.

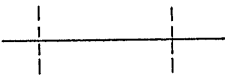
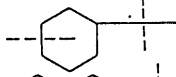
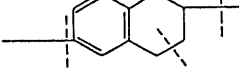
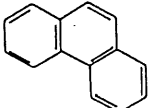
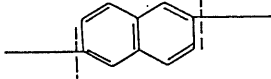
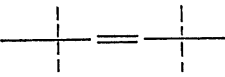




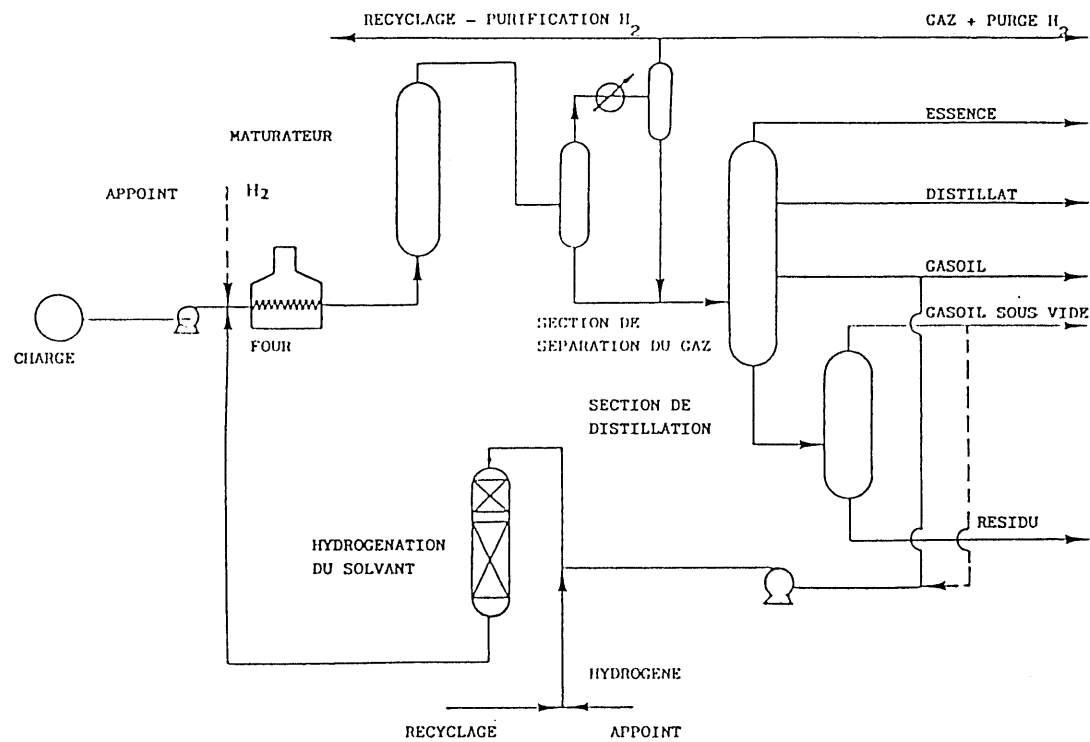
**Légende:** (a): Procédé à lit fixe; (b) et (c): Procédé à lit mobile; (d): Procédé à lit fluide

ANNEXE B<sub>6</sub>: Différents modèles du procédé de craquage catalytique (DECROOCQ et coll., 1978), p. 47.

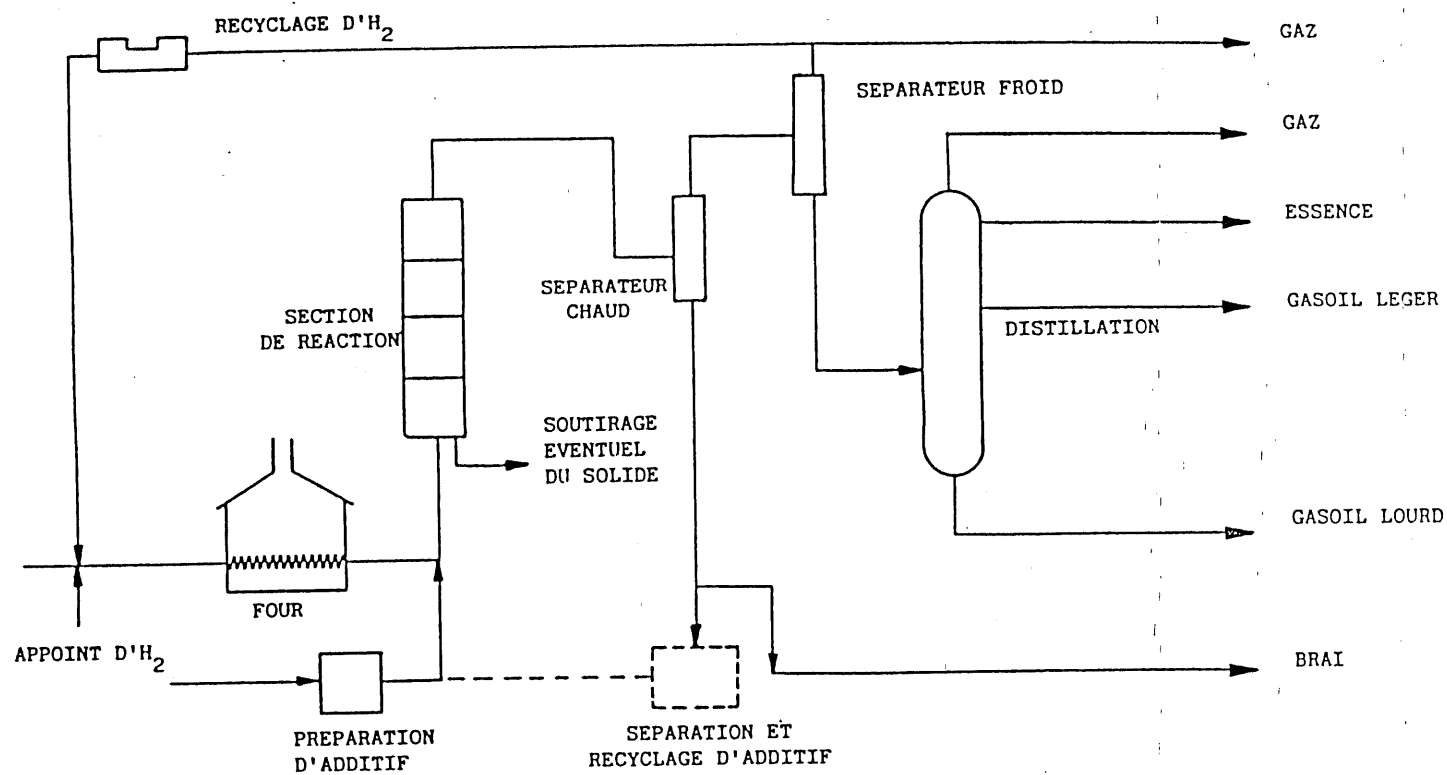
Principales réactions intervenant dans le craquage catalytique des diverses familles d'hydrocarbures

Hydrocarbures	Structure chimique schématique	Nature des réactions prédominantes	Principaux produits obtenus
Paraffines (normales et iso)		Rupture de la chaîne hydrocarbonée en divers points ; les ruptures en bout de chaîne sont défavorisées.	Paraffines et oléfines ramifiées comprenant au moins 3 atomes de carbone ; peu de méthane.
Naphtènes		Rupture des cycles et des chaînes latérales.	Paraffines et oléfines ; un peu d'aromatiques.
Naphtènes aromatiques		Ouverture du cycle naph-ténique ; rupture des chaînes latérales au niveau du cycle aromatique.	Paraffines, oléfines et aromatiques.
Aromatiques sans chaîne latérale		Craquage négligeable.	Coke
Aromatiques avec chaînes latérales		Rupture des chaînes latérales au niveau des cycles aromatiques.	Oléfines et aromatiques.
Oléfines		Rupture de la chaîne hydrocarbonée en divers points.	Oléfines ramifiées ; un peu de paraffines.

ANNEXE B<sub>7</sub>: Résumé de principales réactions intervenant dans le craquage catalytique de diverses familles d'hydrocarbures  
(DECROOCQ et coll., 1978), p. 38.

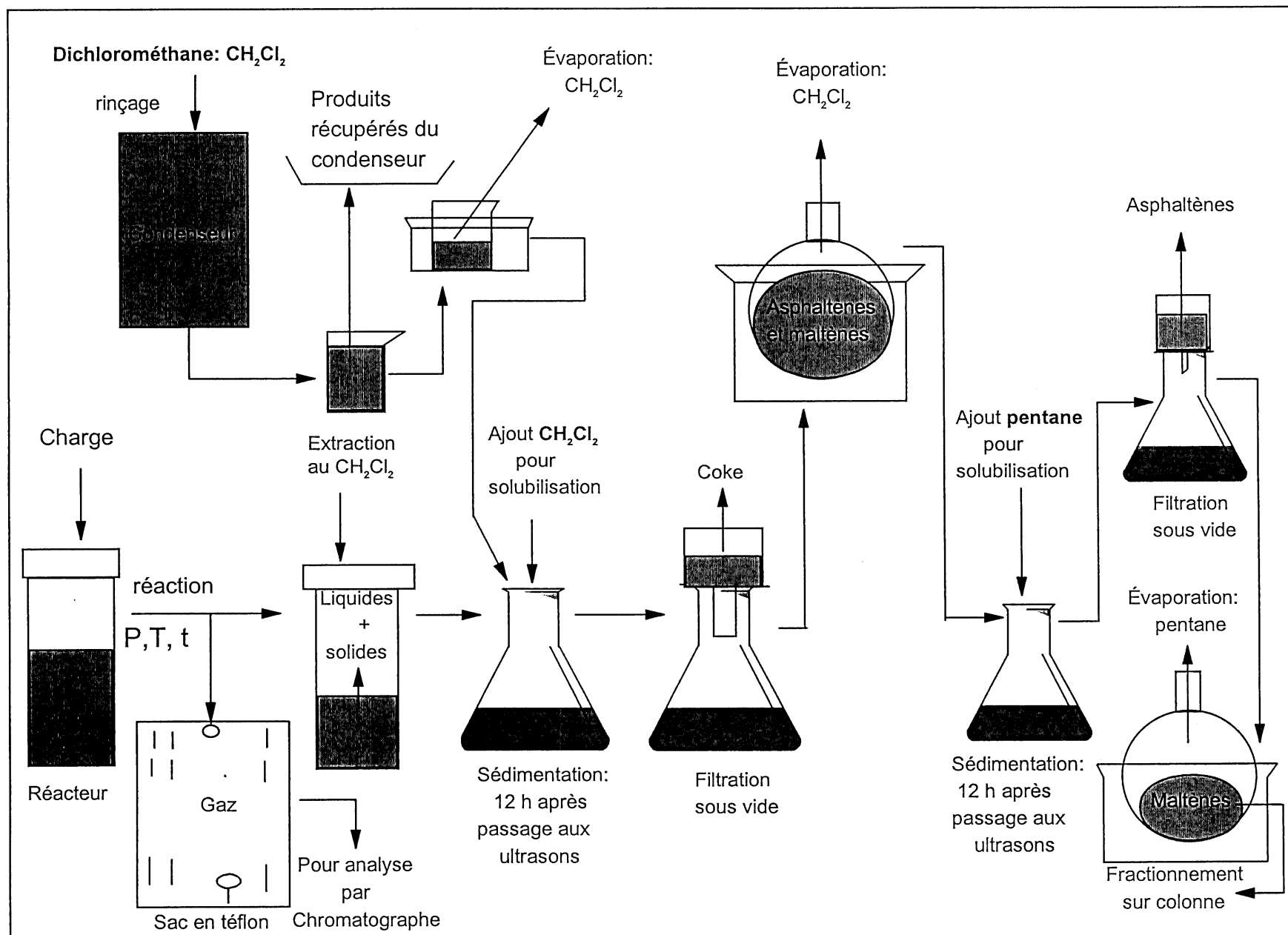


ANNEXE B<sub>8</sub>: Schéma simplifié d'un procédé de type solvant donneur d'hydrogène (LEPAGE et coll., 1990), p. 119.



ANNEXE B<sub>9</sub>: Exemple de schéma de l'hydrocraquage en présence d'additifs catalytiques (LEPAGE et coll., 1990), p. 126.

**ANNEXE C:**  
**SCHÉMA RÉSUMANT LES ÉTAPES DE SÉPARATION ET DE**  
**QUANTIFICATION DES PRODUITS DE RÉACTIONS D'HYDROCRAQUAGE**



ANNEXE C,: Schéma résumant les étapes de séparation et de quantification des produits de réactions d'hydrocraquage

**ANNEXE: D**  
**DÉTAILS DES RÉSULTATS DES ACTIVITÉS DE RECHERCHES**

**ANNEXE D<sub>1</sub>**: Résultats de séparation de l'huile lourde ABVB-LBP, en fractions de maltènes, asphaltènes et coke

# Expériences	Taux massiques des fractions isolées de l'huile lourde non traité (%)		
	Fraction de maltènes	Fraction d'asphaltènes	Fraction de coke
HL-LBP 98	67.6	31.3	1.1
HL-LBP 99	66.9	32.3	0.8
HL-LBP 101	67.4	31.6	1.0
HL-LBP 102	66.7	32.6	0.6
HL-LBP 103	66.5	32.5	1.0
HL-LBP 104	66.2	32.0	0.8
HL-LBP 104	66.7	32.8	0.8
HL-LBP 105	66.3	33.0	0.7
HL-LBP 106	67.0	32.1	0.9
HL-LBP 107	66.9	32.2	0.8
<b>Moyenne</b>	<b>66.9</b>	<b>32.2</b>	<b>0.9</b>
<b>Écart type</b>	<b>0.4</b>	<b>0.5</b>	<b>0.1</b>



**ANNEXE D<sub>2</sub>:** Résultats de séparation du pétrole brut de Doba, en fractions de maltènes, d'asphaltènes et de coke

# Expériences	Quantité (g) échantillon	Masses de fractions			Masse (g)	Taux massiques de fractions (%)			Taux massique (%)
		Maltènes	Asphaltènes	Coke	Pertes/erreur	<b>Maltènes</b>	<b>Asphaltènes</b>	<b>Coke</b>	Pertes/erreur
PBDRT 108	10.130	9.908	0.187	0.035	0.000	97.8	1.9	0.3	0.000
PBDRT 109	10.134	9.894	0.215	0.023	0.002	97.6	2.1	0.2	0.020
<b>Moyenne</b>	10.132	9.909	0.201	0.029	0.001	<b>97.7</b>	<b>2.0</b>	<b>0.3</b>	0.001
<b>Écart type</b>						<b>0.1</b>	<b>0.1</b>	<b>0.1</b>	

#N.B.: PBDRT: Pétrole Brut de Doba, République du Tchad

**ANNEXE D<sub>3</sub>:** Résultats de séparation du pétrole brut de Sédigui, en fractions de maltènes, d'asphaltènes et de coke.

# Expérience	Quantité (g) d'échantillon	Masses de fractions (g)			Masse (g)	Taux massiques de fraction (%)			Taux massique (%)
		Maltènes	Asphaltènes	Coke	Pertes/Erreur	Maltènes	Asphaltènes	Coke	Pertes/erreur
PBSRT 110	10.000	9.976	0.023	0.001	0	99.8	0.2	0.0	0
<b>Moyenne</b>	10	9.976	0.023	0.001	0	<b>99.8</b>	<b>0.2</b>	<b>0.0</b>	0

N.B.: PBSRT: Pétrole Brut de Sédigui, République du Tchad

**ANNEXE D<sub>4</sub>: Résultats en taux massiques du fractionnement de maltènes isolés de l'huile lourde ABVB-LBP non traitée**

Taux massiques (%) de sous fractions issues du fractionnement de maltènes non homogénéisés						
# Expériences	Masse (g)	Taux massiques de sous fractions (%)				Taux massique (%)
	Échantillon	MF1	MF2	MF3	MF4	Pertes/erreur
PC-221	3.000	9.9	4.9	63.3	20.5	1.41
PC-222	3.046	7.7	3.4	58.3	29.2	1.4
<b>Moyenne/maltènes échantillonnés</b>		<b>8.8</b>	<b>4.2</b>	<b>60.8</b>	<b>24.8</b>	<b>1.41</b>
<b>Écart type/maltènes échantillonnés</b>		<b>1.6</b>	<b>1.1</b>	<b>3.5</b>	<b>6.1</b>	<b>0.0</b>
<b>Moyenne/huile lourde (x 66.9 %)</b>		<b>5.9</b>	<b>2.8</b>	<b>40.7</b>	<b>16.6</b>	<b>0.9</b>
<b>Écart type/huile lourde</b>		<b>1.1</b>	<b>0.7</b>	<b>2.3</b>	<b>4.1</b>	<b>0.0</b>
Taux massiques (%) de sous fractions issues du fractionnement de maltènes homogénéisés						
# Expériences	Masse	Taux massiques de sous fractions (%)				Taux massique (%)
	Échantillon	MF1	MF2	MF3	MF4	Pertes/erreur
PC-223	3.044	8.4	3.9	56.8	30.5	0.30
PC-224	3.006	8.3	4.0	57.4	30.3	0.07
<b>Moyenne/maltène échantillonnés</b>		<b>8.3</b>	<b>3.9</b>	<b>57.1</b>	<b>30.4</b>	<b>0.4</b>
<b>Écart type/maltènes échantillonnés</b>		<b>0.1</b>	<b>0.0</b>	<b>0.4</b>	<b>0.2</b>	<b>0.1</b>
<b>Moyenne/huile lourde (x 66.9 %)</b>		<b>5.6</b>	<b>2.5</b>	<b>38.2</b>	<b>20.3</b>	<b>0.2</b>
<b>Écart type/huile lourde</b>		<b>0.0</b>	<b>0.0</b>	<b>0.3</b>	<b>0.1</b>	<b>0.1</b>

**ANNEXE D<sub>5</sub>: Résultats en taux massiques du fractionnement d'asphaltènes isolés de l'huile lourde ABVB-LBP non traitée**

Taux massiques (%) de sous fractions issues du fractionnement d'asphaltènes non homogénéisés						
# Expériences	Masse (g)	Taux massiques de sous fractions (%)				Taux massique
	Échantillon	AF1	AF2	AF3	AF4	Pertes/erreur
PC-225	1.204	23.8	32.1	9.7	32.9	1.7
PC-226	1.203	23.9	30.1	12.8	31.1	2.1
<b>Moyenne/asphaltènes échantillonnés</b>		<b>23.8</b>	<b>31.1</b>	<b>11.2</b>	<b>32.0</b>	<b>1.9</b>
<b>Écart type/asphaltènes échantillonnés</b>		<b>0.1</b>	<b>1.4</b>	<b>2.2</b>	<b>1.3</b>	<b>0.3</b>
<b>Moyenne/huile lourde (x 32.2 %)</b>		<b>7.7</b>	<b>10.0</b>	<b>3.6</b>	<b>10.3</b>	<b>0.6</b>
<b>Écart type/huile lourde</b>		<b>0.0</b>	<b>0.4</b>	<b>0.7</b>	<b>0.4</b>	<b>0.1</b>
Taux massiques (%) de sous fractions issues du fractionnement d'asphaltènes homogénéisés						
# Expériences	Masse (g)	Taux massiques de sous fractions (%)				Taux massique
	Échantillon	AF1	AF2	AF3	AF4	Pertes/erreur
PC-227	1.202	22.5	33.3	13.3	34.6	3.7
PC-228	1.205	21.2	33.0	13.2	34.4	1.6
<b>Moyenne/asphaltènes échantillonnés</b>		<b>21.9</b>	<b>33.1</b>	<b>13.2</b>	<b>34.4</b>	<b>2.6</b>
<b>Écart type/asphaltènes échantillonnés</b>		<b>0.8</b>	<b>0.2</b>	<b>0.1</b>	<b>0.3</b>	<b>1.4</b>
<b>Moyenne/huile lourde (x 32.2 %)</b>		<b>7.0</b>	<b>10.7</b>	<b>4.3</b>	<b>11.1</b>	<b>0.8</b>
<b>Écart type/huile</b>		<b>0.3</b>	<b>0.1</b>	<b>0.1</b>	<b>0.1</b>	<b>0.5</b>

**ANNEXE D<sub>6</sub>:** Résultats en taux massiques du fractionnement de maltènes isolés du brut de Doba non traité

# Expériences	Masse échantillon (g)	Taux massiques (%) de sous fractions				Taux massique (%)
		MF1	MF2	MF3	MF4	Pertes/erreur
PC-237	3.057	44.1	11.8	27.0	14.3	2.8
PC-238	3.006	47.7	11.0	28.9	12.0	0.4
<b>Moyenne/maltènes échantillonnés</b>		<b>45.9</b>	<b>11.4</b>	<b>27.9</b>	<b>13.5</b>	<b>1.6</b>
<b>Écart type/maltènes échantillonnés</b>		<b>1.8</b>	<b>0.4</b>	<b>0.9</b>	<b>1.2</b>	<b>1.2</b>
<b>Moyenne/brut (x 97.72 %)</b>		<b>44.8</b>	<b>11.1</b>	<b>27.3</b>	<b>13.2</b>	<b>1.6</b>
<b>Écart type/brut</b>		<b>1.7</b>	<b>0.4</b>	<b>0.9</b>	<b>1.2</b>	<b>1.2</b>

**ANNEXE D<sub>7</sub>:** Résultats en taux massiques du fractionnement de maltènes isolés du brut de Sédigui

# Expérience	Masse échantillon (g)	Taux massiques (%) de sous fractions				Taux massique (%)
		MF1	MF2	MF3	MF4	Pertes/erreur
PC-247	3.044	81.4	11.6	5.6	1.4	0.00
<b>Moyenne/maltènes échantillonnés</b>		<b>81.4</b>	<b>11.6</b>	<b>5.6</b>	<b>1.4</b>	<b>0.0</b>
<b>Moyenne/brut (x 99.8 %)</b>		<b>81.2</b>	<b>11.6</b>	<b>5.6</b>	<b>1.4</b>	<b>0.0</b>

**ANNEXE D<sub>8</sub>:** Résultats en taux massiques (\*) de l'hydrocraquage catalytique de l'huile lourde ABVB-LBP  
à de différentes sévérités  $\log(R_0)$ ,  $R_0 = \exp[(T - 100)/26.32] \cdot (t^{0.949})/0.949$ , T en °C, t en min

#	Combinaison de traitements	A: (°C) Température	B: (min) Temps	C: (g) Quantité	Sévérité	Taux massiques (%) des produits de réactions				Taux (%) de conversion
Exp.	Huile lourde ABVB-LBP	Niveau facteur A	Niveau facteur B	Niveau facteur C	Log(R <sub>0</sub> )	Maltènes	Asphaltènes	Gaz	Coke	Asphaltènes
302	1: (400 °C, 20 min, 20 g)	-	-	-	6.2	76.2	20.9	1.0	1.8	35.2
304	a: (440 °C, 20 min, 20 g)	+	-	-	6.9	76.4	16.0	5.5	2.1	50.4
303	b: (400 °C, 50 min, 20 g)	-	+	-	6.6	79.3	17.5	1.1	2.0	45.6
305	ab: (440 °C, 50 min, 20 g)	+	+	-	7.2	71.1	11.3	15.1	2.5	65.1
301	c: (400 °C, 20 min, 30 g)	-	-	+	6.2	77.5	20.5	0.9	1.0	36.3
298	ac: (440 °C, 20 min, 30 g)	+	-	+	6.9	74.9	16.1	6.8	2.2	50.0
300	bc: (400 °C, 50 min, 30 g)	-	+	+	6.6	79.5	15.9	2.8	1.8	50.8
299	abc: (440 °C, 50 min, 30 g)	+	+	+	7.2	73.1	12.9	12.2	1.8	59.8

(\*) Taux massiques par rapport à l'huile lourde initiale, exprimés sur base de 100 g

# ANNEXE 9: Résultats de l'analyse de variance ( effets: température, temps, quantité d'échantillon)

FIXED EFFECTS ANOVA for log(R)						
SOURCE	EFFECT	SUM OF SQUARES	DF	MEAN SQUARE	F	SIGNIF
A	1.199	2.874	1			
B	0.382	0.292	1			
AB	-0.016	0.000	1			
C	-0.001	0.000	1			
AC	0.024	0.001	1			
BC	-0.006	0.000	1			
ABC	-0.018	0.001	1			
NO DEGREES OF FREEDOM FOR ERROR (ONLY ONE REPLICATE)						
TOTAL		3.169				

FIXED EFFECTS ANOVA for ASPHALTENES						
SOURCE	EFFECT	SUM OF SQUARES	DF	MEAN SQUARE	F	SIGNIF
A	-4.635	42.966	1			
B	-3.990	31.840	1			
AB	0.035	0.002	1			
C	-0.065	0.008	1			
AC	0.960	1.843	1			
BC	0.065	0.008	1			
ABC	0.720	1.037	1			
NO DEGREES OF FREEDOM FOR ERROR (ONLY ONE REPLICATE)						
TOTAL		77.706				

FIXED EFFECTS ANOVA for COKES						
SOURCE	EFFECT	SUM OF SQUARES	DF	MEAN SQUARE	F	SIGNIF
A	0.510	0.520	1			
B	0.240	0.115	1			
AB	-0.225	0.101	1			
C	-0.420	0.353	1			
AC	0.115	0.026	1			
BC	-0.045	0.004	1			
ABC	-0.350	0.245	1			
NO DEGREES OF FREEDOM FOR ERROR (ONLY ONE REPLICATE)						
TOTAL		1.365				

FIXED EFFECTS ANOVA for GAZ						
SOURCE	EFFECT	SUM OF SQUARES	DF	MEAN SQUARE	F	SIGNIF
A	8.403	141.204	1			
B	4.257	36.253	1			
AB	3.227	20.834	1			
C	0.027	0.002	1			
AC	-0.813	1.320	1			
BC	-0.598	0.714	1			
ABC	-1.527	4.667	1			
NO DEGREES OF FREEDOM FOR ERROR (ONLY ONE REPLICATE)						
TOTAL		204.992				

FIXED EFFECTS ANOVA for MALTENES						
SOURCE	EFFECT	SUM OF SQUARES	DF	MEAN SQUARE	F	SIGNIF
A	-4.277	36.594	1			
B	-0.507	0.515	1			
AB	-3.038	18.453	1			
C	0.458	0.419	1			
AC	-0.262	0.138	1			
BC	0.577	0.667	1			
ABC	1.157	2.680	1			
NO DEGREES OF FREEDOM FOR ERROR (ONLY ONE REPLICATE)						
TOTAL		59.465				



**ANNEXE D<sub>10</sub>: Résultats en taux massiques de l'hydrocraquage catalytique de sous fractions lourdes de maltènes, MF3 et MF4**

# Expériences hydrocraquage	Sévérité log(R <sub>0</sub> )	Taux massiques de différents produits de réactions (%)				Taux par rapport aux sous fractions MF3 ou MF4 (%)				Taux massiques (%) rapportés à l'huile lourde initiale (voir tableau ci-après)				
		Gaz	Coke	Asphaltènes	Maltènes	MF1	MF2	MF3	MF4	(%) MF3 et MF4	MF1	MF2	MF3	MF4
MF3-308	7.0	4.8	0.6	0.9	93.7	30.6	7.7	43.2	12.2	x 32.2 %/huile	9.9	2.5	13.9	3.9
MF3-309		6.9	0.5	0.8	91.8	29.1	7.8	42.7	12.2	x 43.6 %/huile	12.7	3.4	18.7	5.3
MF4-310		10.5	3.8	17.0	68.6	22.5	4.1	17.9	24.2	x 20.4 %/huile	4.6	0.9	3.6	4.9
MF4-311		8.9	7.3	24.2	59.6	18.3	3.2	16.4	21.7	x 10.2 %/huile	1.9	0.3	1.7	2.2

**Tableau résumant les étapes antérieures jusqu'au traitement des sous fractions MF3 et MF4 (pour clarification seulement)**

# Exp. huile lourde	Sévérité log(R <sub>0</sub> )	Taux (%) massiques maltènes	Taux (%) moyens maltènes	# Essais fractionn. maltènes (30 g)		Taux massiques (%) de sous fractions par rapport à l'huile				Hydrocraquage de MF3 et MF4 à log(R <sub>0</sub> ) = 7.0			
				# Essais	Provenance	MF1	MF2	MF3	MF4	# Expérien.	Provenance MF3 et MF4	Taux moyens/Huile de MF3, MF4	Taux Maltènes (%)
298	6.9	74.9	75.6	GC-229	Maltènes (298 + 304)	25.2	5.1	35.0	10.3	MF3-308	GC(229 + 230)	32.2 %	93.7
304	6.9	76.4											
299	7.2	73.1	72.1	GC-230	Maltènes (299 + 305)	25.9	6.8	29.4	10.0	MF4-311	GC(229 + 230)	10.2 %	59.6
305	7.2	71.1											
300	6.6	79.5	79.4	GC-231	Maltènes (300 + 303)	12.0	4.1	43.6	19.7	MF3-309	GC(231 + 232)	43.6 %	91.8
303	6.6	79.3											
301	6.2	77.5	76.9	GC-232	Maltènes (301 + 302)	8.8	3.2	43.7	21.2	MF4-310	GC(231 + 232)	20.4 %	68.7
302	6.2	76.2											

Type d'hydrocraquage: 1 <sup>er</sup> ou 2 <sup>e</sup>	Sévérité Log(R <sub>0</sub> )	Sous-produits		Résidus			Taux de produits recherchés		
		Coke	Gaz	Asphalt.	MF4	MF3	MF2	MF1	(MF1+MF2)
1 <sup>er</sup> hydrocraquage	7.2	2.2	13.6	12.1	(10.0)	(29.4)	6.8	25.9	32.7
Taux de conversion				62.5	50.7	22.9			
2 <sup>e</sup> hydrocraquage	7.0	0.9	2.4	2.8	6.1	15.6	2.8	11.8	14.6
Taux de conversion					69.9	59.2			
Somme/produit		3.1	16.0	14.9	6.1	15.6	9.6	37.7	
Bilan partiel		19.1 %		36.6 %			47.3 %		
Bilan total		Réal: 103.0 %; Ajusté: 100 %							
1 <sup>er</sup> hydrocraquage	6.9	2.2	6.1	16.1	(10.3)	(35.0)	5.1	25.2	30.3
Taux de conversion				50.2	49.1	8.4			
2 <sup>e</sup> hydrocraquage	7.0	0.9	2.4	2.8	6.1	15.6	2.8	11.8	14.6
Taux de conversion					69.9	59.2			
Somme/produit		3.1	8.5	18.9	6.1	15.6	7.9	37.0	
Bilan partiel		11.6 %		40.6 %			44.9 %		
Bilan total		Réal: 97.1 %; Ajusté: 100 %							
1 <sup>er</sup> hydrocraquage	6.6	1.9	2.0	16.7	(19.7)	(43.6)	4.1	12.0	16.1
Taux de conversion				48.22	3.1	Gain: 13			
2 <sup>e</sup> hydrocraquage	7.0	1.0	5.1	3.8	10.2	22.3	4.3	17.3	21.6
Taux de conversion					49.5	41.7			
Somme/produit		2.9	7.1	20.5	10.2	22.3	8.4	29.3	
Bilan partiel		10.0 %		53.0 %			37.7 %		
Bilan total		Réal: 100.7 %; Ajusté: 100 %							
1 <sup>er</sup> hydrocraquage	6.2	1.5	0.9	20.7	(21.2)	(43.7)	3.2	8.8	12.0
Taux de conversion				35.7	Gain: 4.0	Gain:14.0			
2 <sup>e</sup> hydrocraquage	7.0	1.0	5.1	3.8	10.2	22.3	4.3	17.3	21.6
Taux de conversion					49.5	41.7			
Somme/produit		2.5	6.0	24.5	10.2	22.3	7.5	26.1	
Bilan partiel		8.5 %		57.0 %			33.6 %		
Bilan total		Réal: 99.1 %; Ajusté: 100 %							

ANNEXE D<sub>11</sub>: Bilan de résultats de 2 opérations d'hydrocraquage de l'huile lourde et de MF3 et MF4.

**ANNEXE D<sub>12</sub>: Résultats, obtenus dans l'hydrocraquage catalytique de l'huile lourde avec l'introduction des techniques innovatrices**

# Expériences avec (20 g) huile lourde	Type de catalyseur utilisé	Expérience faite Avec ou sans régénération	Expérience faite Avec ou sans Prétraitement	Sévérité log(R <sub>0</sub> )	Taux massiques (%) de différents produits de réactions				Taux massiques (%) de sous fractions de maltènes				Taux produits recherchés (%)
					Gaz	Coke	Asphaltènes	Maltènes	MF4	MF3	MF2	MF1	(MF1+MF2)
312	Mo	Avec	Avec	7.1	8.4	0.7	10.1	80.8	7.0	26.7	10.2	36.9	47.1
313	UdeS	Avec	Avec	7.1	9.9	0.6	14.2	75.3	6.7	26.6	8.3	33.7	42.0
314	Fe <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Avec	Avec	7.1	10.3	4.3	13.9	71.5	3.2	24.0	9.6	34.7	44.3
315	Mo	Avec	Avec	7.2	7.8	5.1	10.1	77.0	3.0	23.2	9.3	41.5	50.8
316	Mo	Avec	Sans	7.1	14.6	1.8	11.8	71.8	3.9	25.9	8.3	33.7	42.0
317	Mo	Sans	Sans	7.0	11.7	1.3	11.8	75.2	6.1	27.6	9.8	31.7	41.5

**Taux de conversion d'asphaltènes et de sous fractions MF3 et MF4 de maltènes, après hydrocraquage avec les techniques innovatrices**

Taux massiques (%) dans l'huile lourde non traitée						# Exp.	Taux après hydrocraquage (%)			Taux de conversion (%)		
Asphaltènes	Maltènes	MF4	MF3	MF2	MF1		Asphaltènes	MF4	MF3	Asphaltènes	MF4	MF3
32.2	66.9	20.3	38.2	2.6	5.6	312	10.1	7.0	26.7	68.7	65.8	30.2
						313	14.2	6.7	26.6	55.9	67.1	30.2
						314	13.9	3.2	24.0	56.9	84.4	37.1
						315	10.1	3.0	23.2	68.7	85.3	39.3
						316	11.8	3.9	25.9	63.4	80.8	32.2
						317	11.8	6.1	27.6	63.5	70.2	24.1

**ANNEXE D<sub>13</sub>: Résultats de l'hydrocraquage catalytique du pétrole brut de Doba (République du Tchad)**

# Expériences d'hydrocraquage	Températures (°C)	Temps (min)	Sévérité log (R <sub>0</sub> )	Taux massiques de différents produits de réactions du brut				# Expériences de fractionnement de maltènes	Taux massiques (%) de sous fractions de maltènes			
				Gaz	Coke	Asphaltènes	Maltènes		MF4	MF3	MF2	MF1
318	430	25	6.8	2.1	0.8	5.9	91.2	PC-239	6.2	21.7	12.8	50.5
319	440	25	6.9	4.2	1.6	6.0	88.2	PC-240	5.7	15.6	13.4	53.5

N.B.:  $R_0 = \exp[(T-100)/26.32] \cdot (t^{0.949})/0.949$ , T en °C, t en min.



ANNEXE D<sub>14</sub>: Images photos de produits pétroliers isolés du brut de Doba



LÉGENDE IMAGES PHOTOS DES PRODUITS PÉTROLIERS DU BRUT DE DOBA:

1. Sac contenant les gaz formés lors de la réaction; chromatographe GC pour l'analyse des gaz
2. De gauche à droite: asphaltènes, maltènes et coke, isolés du brut **après l'hydrocraquage**
3. De gauche à droite: compresseur, bouteilles d'hydrogène, extincteur
4. De gauche à droite: asphaltènes, maltènes, et coke, isolés du brut **non hydrocraqué**
5. De gauche à droite: balllons: 1, 2, 3 à 5, et 6 contiennent respectivement les sous-fractions des hydrocarbures: saturés (MF1); mono/diaromatiques(MF2); polyaromatiques (MF3); et polaires
6. De gauche à droite: bouteilles: 1: asphaltènes; 2: maltènes; 3: MF1; 4: MF2; 5: MF3; 6: MF4;
- 7: MF3; 10 à 8 de la photo 6, 3 à 5 de 5 et 1 à 3 de la **photo7** : MF3, *recueillie lors de l'élution suivant la couleur qui varie du **jaune pâle**, au **jaune très pâle**, en passant par le **jaune brun**.*
8. De gauche à droite: Jean F. : technicien du laboratoire; Soumaine D.: étudiant gradué.



**APPENDICE A:**  
**DÉSCRIPTION DE L'INDUSTRIE DU RAFFINAGE DU PÉTROLE**

## PRÉSENTATION DE L'APPENDICE:

<b>A.</b>	<b>DÉSCRIPTION DE L'INDUSTRIE DU RAFFINAGE DE PÉTROLE</b>	<b>145</b>
<b>A.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>145</b>
<b>A.2</b>	<b>Composition des pétroles bruts</b>	<b>146</b>
A.2.1	<u>Composés hydrocarbures</u>	146
A.2.2	Composés non hydrocarbures	149
A.2.3	Composés chimiquement mal défini	151
<b>A.3</b>	<b>Classification des pétroles bruts</b>	<b>153</b>
A.3.1	Pétroles bruts de type paraffinique léger	153
A.3.2	Pétroles bruts de type paraffinique	153
A.3.3	Pétroles bruts de type naphénique ou asphaltique	154
A.3.4	Pétroles bruts de type aromatique	154
A.3.5	Pétroles bruts de type mixte	154
<b>A.4</b>	<b>Procédés de l'industrie du raffinage des pétroles</b>	<b>154</b>
A.4.1	Procédés de séparation	154
A.4.2	Quelques exemples des procédés de conversion	156
A.4.3	Procédés d'amélioration de propriétés	158
A.4.4	Procédés de traitement (des impuretés): procédés de finition et de protection de l'environnement	161
A.4.5	Mélanges et ajout d'additifs	165
A.4.6	Centrale électrique et conduites des opérations de raffinage	166
A.4.7	Évolution du schéma de raffinage	169
<b>A.5</b>	<b>Conclusions (principaux produits pétroliers et leurs emplois)</b>	<b>176</b>

## APPENDICE A: DÉCRIPTION DE L'INDUSTRIE DU RAFFINAGE DE PÉTROLE

### A.1 Introduction

Le pétrole brut est la matière première pour le raffinage. Il peut être tiré des formations géologiques souterraines ou récupéré à partir des sables bitumineux. Le pétrole brut se compose d'un mélange d'hydrocarbures et d'impuretés. Sa composition et ses propriétés physiques varient considérablement selon son origine. L'intervalle des températures d'ébullition des hydrocarbures constituant le pétrole, s'étend de  $-161^{\circ}\text{C}$  ( $\text{CH}_4$ ) à plus de  $538^{\circ}\text{C}$  (SETTELEN et coll., 1974). Les hydrocarbures sont gazeux, liquides ou solides à la température ordinaire suivant la grosseur de leurs molécules constitutives. Les plus petites molécules sont celles de gaz naturel, les moyennes celles des carburants, combustibles liquides et huiles de graissage, les plus grosses sont celles des asphaltes ou bitumes. Les pétroles bruts arrivent par oléoducs ou bateaux pétroliers, puis sont stockés dans des réservoirs de stockage à toit flottant avant d'être analysés par les laboratoires pour fin de raffinage.

Le raffinage a pour fonction de transformer des pétroles bruts d'origines diverses en un ensemble des produits gazeux, liquides ou solides, utilisables et commercialisables. Les nombreux produits sortant d'une raffinerie doivent répondre à des caractéristiques précises et à des spécifications que les techniques du raffinage permettent d'obtenir. Des ordinateurs établissent en fonction des besoins un planning des opérations de raffinage nécessaires en vue de satisfaire la demande. La fonction première d'une raffinerie consiste à fractionner le pétrole brut et à le convertir en divers produits: essences, carburants diesel, mazouts légers et lourds, charges d'alimentation de l'industrie pétrochimique, carburants aviation, asphaltes ou bitumes, gaz de pétrole liquéfiés (GPL), lubrifiants, kérosène, mazout domestique, etc. Au Canada, selon les chiffres de 1987, l'essence représentait 38 % (en volume) de la production totale qui est de  $248\,000\text{ m}^3$  de brut par jour pour 29 raffineries (LOSIER, 1990), suivi du carburant diesel avec 18 % et de mazouts (gas-oils) légers et lourds avec respectivement 9 et 8 %.

Il y a cinq grandes étapes pour raffiner le pétrole brut en divers produits. Il s'agit des étapes suivantes: séparation, conversion, amélioration de propriétés, traitement (impuretés) et mélange.



La séparation a pour but de fractionner de façon sélective, le pétrole brut. Elle est principalement réalisée par distillation et à un moindre degré, par extraction via solvant et par cristallisation.

Les procédés de transformation incluant les procédés de conversion et d'amélioration des propriétés servent à changer la taille et la forme des molécules d'hydrocarbures pour leur donner une plus grande valeur monétaire. Parmi ces procédés, on peut énumérer: le craquage catalytique (qui vise à scinder les grandes molécules en petites molécules), le reformage catalytique, (visant à améliorer l'indice d'octane grâce au réarrangement moléculaire de naphthènes par déshydrogénation et grâce au réarrangement de paraffines par isomérisation et par déshydrocyclisation) l'isomérisation (qui consiste en un réarrangement des molécules), l'alkylation et la polymérisation (deux procédés consistant à lier les molécules entre elles) etc.

Les impuretés telles que les composés sulfurés, azotés ou oxygénés qui se retrouvent dans les produits intermédiaires sont éliminées ou modifiées à l'aide de méthodes de traitement telles la désulfuration, la dénitrification ou de traitements avec des produits chimiques (des caustiques ou des acides).

Lors de l'étape finale, les produits raffinés sont généralement mélangés entre eux, avec adjonction de certains additifs pour améliorer la qualité et rendre le produit fini conforme aux spécifications.

## **A.2 Composition des pétroles bruts**

Les pétroles bruts renferment des composés hydrocarbures, des composés non hydrocarbures tels que les composés organiques hétéroatomiques et des composés chimiquement mal définis.

### **A.2.1 Composés hydrocarbures**

Les hydrocarbures sont constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène, combinés pour former des composés nombreux et divers. Ils se divisent en plusieurs familles selon leurs structures. Toutes ces structures sont basées sur la tétravalence de l'atome de carbone.

### 1) Hydrocarbures saturés ou paraffines (alcanes)

Ils sont constitués d'un enchaînement d'atomes de carbone portant chacun 0 à 3 atomes d'hydrogène à l'exception du plus simple d'entre eux: le méthane. De formule générale  $C_nH_{2n+2}$ , les paraffines se composent de paraffines normales structurées en chaînes linaires, les iso-paraffines ayant un groupe méthyle sur le deuxième atome de carbone de la chaîne carbonée et les paraffines branchées ayant un groupe alkyle (souvent un groupe méthyle) se situant un peu plus loin au milieu de la chaîne carbonée (LEWIS et coll., 1981). Le point d'ébullition des paraffines normales s'élève avec le nombre d'atome de carbone. Dans les premiers termes, l'addition d'un atome de carbone augmente le point d'ébullition de 25 °C; cet incrément est ensuite plus faible. À même nombre d'atome de carbone, les iso-paraffines ont un point d'ébullition inférieur à celui des paraffines normales (WAUQUIER et coll., 1994).

### 2) Hydrocarbures cycliques saturés ou naphtènes (cyclanes)

Dans ces hydrocarbures, il y a cyclisation de tout ou partie du squelette carboné. Le nombre d'atomes de carbone du cycle ainsi formé peut varier. Ils ont des températures d'ébullition et de masses volumiques supérieures à celles des paraffines à même nombre d'atomes de carbone. Dans les bruts, les cycles les plus fréquemment rencontrés sont ceux à cinq ou six atomes de carbone que l'on nomme cyclopentane ou cyclohexane (WAUQUIER et coll., 1994). Dans ces cycles, chaque atome d'hydrogène peut être substitué par une chaîne paraffinique droite ou ramifiée dite alkyle. La formule générale de naphtènes ou cyclanes comportant un cycle est  $C_nH_{2n}$ . On trouve également des cyclanes constitués de 2, 3, 4 etc. cycles accolés. La décaline en est un exemple (figure A.1, à la page 13). Dans les cyclanes de 4 à 5 cycles, on trouve les hydrocarbures ayant conservé en partie, la structure de la matière vivante à l'origine de la formation du pétrole (stéranes, hopanes) qui sont les marqueurs biochimiques.

### 3) Hydrocarbures aliphatiques insaturés ou oléfines (alcènes)

Dans ceux-ci, certains atomes de carbone de la molécules ne sont plus liés qu'à trois atomes, ce qui implique la présence de une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone.

Les oléfines renferment les mono-oléfines comportant une double liaison sur la chaîne carbonée et de formule générale  $C_nH_{2n}$  (suffixe en ène) et les dioléfines comportant deux doubles liaisons sur la chaîne carbonée et de formule générale  $C_nH_{2n-2}$  (suffixe en diène). Ces deux doubles liaisons sont dites conjuguées dans le cas où elles seraient séparées par une simple liaison. Les liaisons multiples sont responsables des insaturations. Les oléfines sont absentes ou à l'état de trace dans le pétrole brut et les produits de distillation directe (appelés straight run en anglais), mais peuvent être présentes dans les recettes de procédés de conversion des fractions lourdes. Les premiers termes de cette famille (éthylène, propène, butène) constituent des matières de base très importantes de la pétrochimie.

#### 4) Hydrocarbures aromatiques

Ce sont des hydrocarbures polyinsaturés présents en forte concentration dans les pétroles bruts. La présence dans leur formule d'au moins un cycle à trois doubles liaisons conjuguées leur confère des propriétés remarquables. En effet, les premiers termes (benzène, toluène, xylène) sont des matières premières fondamentales de la pétrochimie. Leurs homologues supérieurs sont en général néfastes du fait qu'ils participent à la formation de coke et causent de problèmes d'environnement (WAUQUIER et coll., 1994). Le motif élémentaire commun à tous ces hydrocarbures aromatiques est le cycle benzénique (figure A.1). La formule générale de ceux-ci est  $C_nH_{2n-6}$ . Les divers atomes d'hydrogènes peuvent être substitués:

- soit par des chaînes alkyles désignées par R (R étant égal à  $C_nH_{2n+1}$ ) pour donner des alkylaromatiques où l'on définit les positions des substituants par les termes ortho, méta et para comme il en est le cas du diméthylbenzène xylènes (figure A.1);
- soit par d'autres aromatiques: cas où il y a substitution de un ou plusieurs cycles aromatiques aux hydrogènes adjacents (à raison de un cycle à deux atomes d'hydrogène adjacents) pour donner des hydrocarbures aromatiques condensés. C'est ainsi qu'on parle des mono, di et poly-aromatiques suivant le nombre des cycles que comporte le composé. Le naphthalène et l'anthracène (figure A.1) constituent des exemples. Les monoaromatiques sont présents principalement dans la fraction de naphthas, les diaromatiques dans les distillats moyens, les polyaromatiques dans les fractions à haut points d'ébullition.

Le nombre d'octane des hydrocarbures aromatiques est beaucoup plus élevé que celui des paraffines et de naphènes ayant même nombre d'atomes de carbone (LEWIS et coll., 1981);

- soit par un cycle naphénique: un cycle naphénique peut aussi se substituer à deux atomes d'hydrogène adjacents en formant un hydrocarbure naphéno-aromatique comme la tétraline ou tétrahydronaphtalène (figure A.1).

### A.2.2 Composés non hydrocarbures

Dans cette catégorie, on rencontre des molécules contenant d'autres atomes que ceux du carbone et d'hydrogène. On distingue les composés organiques hétéroatomiques et organométalliques.

#### 1) Composés organiques hétéroatomiques

Les composés organiques hétéroatomiques renferment les composés soufrés, oxygénés et azotés.

##### a) Composés soufrés

Le soufre est l'hétéroélément le plus répandu dans les pétroles bruts. Sa concentration peut aller de 0.1 à 8 % en poids. Le soufre peut être présent sous forme inorganique: S élémentaire, hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ), oxysulfure de carbone COS; ou il peut être aussi engagé dans des molécules organiques telles que:

- les sulfures, où il s'intercale dans une chaîne saturée exemple:  $CH_3CH_2CH_2S(CH_2)_4CH_3$  formule représentant le propyl pentyl sulfure;
- les disulfures de formule générale  $R-S-S-R'$ , surtout présents dans les fractions légères;
- les thiols ou mercaptans, de formule  $C_nH_{2n+1}S$ , présents dans les fractions à bas point d'ébullition, dans lesquels l'hydrogène lié au soufre a un caractère acide;
- les thiophènes et leurs dérivés, surtout présents au-delà d'un point d'ébullition de  $250^\circ C$ , constituant un groupe important de composés soufrés. Le soufre est alors inséré dans les cycles aromatiques. Le benzothiophène et le dibenzothiophène en sont des exemples (figure A.1).

La connaissance de ces produits est importante car ils sont nocifs à divers titres: odeurs désagréables, production du  $SO_2$  par combustion, empoisonnement des catalyseurs etc.

## b) Composés oxygénés

Les bruts contiennent généralement moins d'oxygènes que de soufre. Bien que peu abondant, l'oxygène peut jouer un rôle non négligeable; en particulier il est responsable de l'acidité des pétroles. On trouve l'oxygène dans:

- les phénols formés par la substitution d'un hydroxyde (OH) à un hydrogène d'un cycle aromatique (figure A.1);
- les furanes et benzofuranes dans lesquels un cycle oxygéné est condensé à un ou plusieurs cycles aromatiques; comme exemple: le dibenzofurane (figure A.1);
- les acides carboxyliques:  $R\text{-COOH}$  où R est un radical alkyle ou, soit un cycle aromatique, soit un cycle saturé (il s'agit là des acides naphthéniques responsables de problèmes de corrosion);
- les esters:  $R\text{-COO-R'}$ , où R et R' sont des radicaux alkyles ou aromatiques.

## c) Composés azotés

Dans les pétroles bruts, l'azote se trouve préférentiellement dans les fractions à point d'ébullition supérieur à  $250^{\circ}\text{C}$  et est particulièrement concentré dans les asphaltènes et les résines. On trouve l'azote sous forme:

- d'amides soit saturées, soit aromatiques:  $R\text{-NH}_2$ ,  $R\text{-NH-R'}$ , ou  $(R)_3\text{-N}$ ;
- de carbazoles où un cycle azoté est condensé à un ou plusieurs cycles aromatiques; le dibenzopyrrole est un exemple (figure A.1);
- de pyridines (azote basique): l'azote est incorporé dans un cycle hexagonal à trois doubles liaisons; les produits de cette famille sont ceux qui peuvent donner un caractère basique aux produits pétroliers et être aussi un poison pour les catalyseurs acides. Le méthyle pyridine et l'acridine constituent des exemples (figure A.1). À la suite de certains procédés de conversion comme le craquage catalytique etc. une fraction notable de l'azote pourra se trouver dans les coupes légères et en détériorer la qualité: instabilité au stockage, couleur brune, gomme etc.

## 2) Composés organométalliques

Dans les fractions lourdes telles que celles de résines ou d'asphaltènes, se trouvent des atomes métalliques comme le nickel et le vanadium. Ces atomes appartiennent en partie, à des molécules de la famille des porphyrines (figure A.1) où le motif de base est constitué par un ensemble de quatre cycles pyrroliques, le métal étant au centre de cet ensemble sous la forme  $N^{++}$  ou  $VO^+$ . Ils sont sous forme de sels dissous dans l'eau en suspension dans l'huile (LEWIS et coll., 1981).

### A.2.3 Composés chimiquement mal définis

s'agissant de fractions plus lourdes de pétroles, l'analyse est aujourd'hui impuissante à caractériser parfaitement les molécules présentes. Faute de mieux, l'analyste sépare ces fractions lourdes en différentes classes, conduisant ainsi à des définitions purement opératoires et non plus en termes de structures exactes. C'est le cas des fractions d'asphaltènes et maltènes contenant les résines.

#### 1) Asphaltènes

Les asphaltènes sont obtenus au laboratoire par précipitation. Ils sont constitués d'une accumulation des feuillets polyaromatiques condensés reliés par des chaînes saturées. Un repliement de la construction place les feuillets aromatiques en empilements. Ce sont des solides noirs, brillants dont la masse moléculaire peut varier de 1000 à 100 000. Ils sont solubles dans le toluène, mais insolubles dans les paraffines légères comme le pentane, l'hexane et l'heptane. Les asphaltènes sont très concentrés en hétéroéléments: soufre, azote, nickel, etc. (figure A.1). Ils sont la cause de nombreux problèmes: limitation de productions, viscosité élevée, obturation

#### 2) Maltènes

Ils constituent la fraction soluble dans le toluène et les paraffines légères. Ils renferment les résines, molécules à caractère aromatique très marqué, formées par la condensation des anneaux aromatiques substitués par de courtes chaînes aliphatiques. Ils contiennent des hétéroéléments en faible proportion. La masse moléculaire de résines varie entre 500 et 1000.

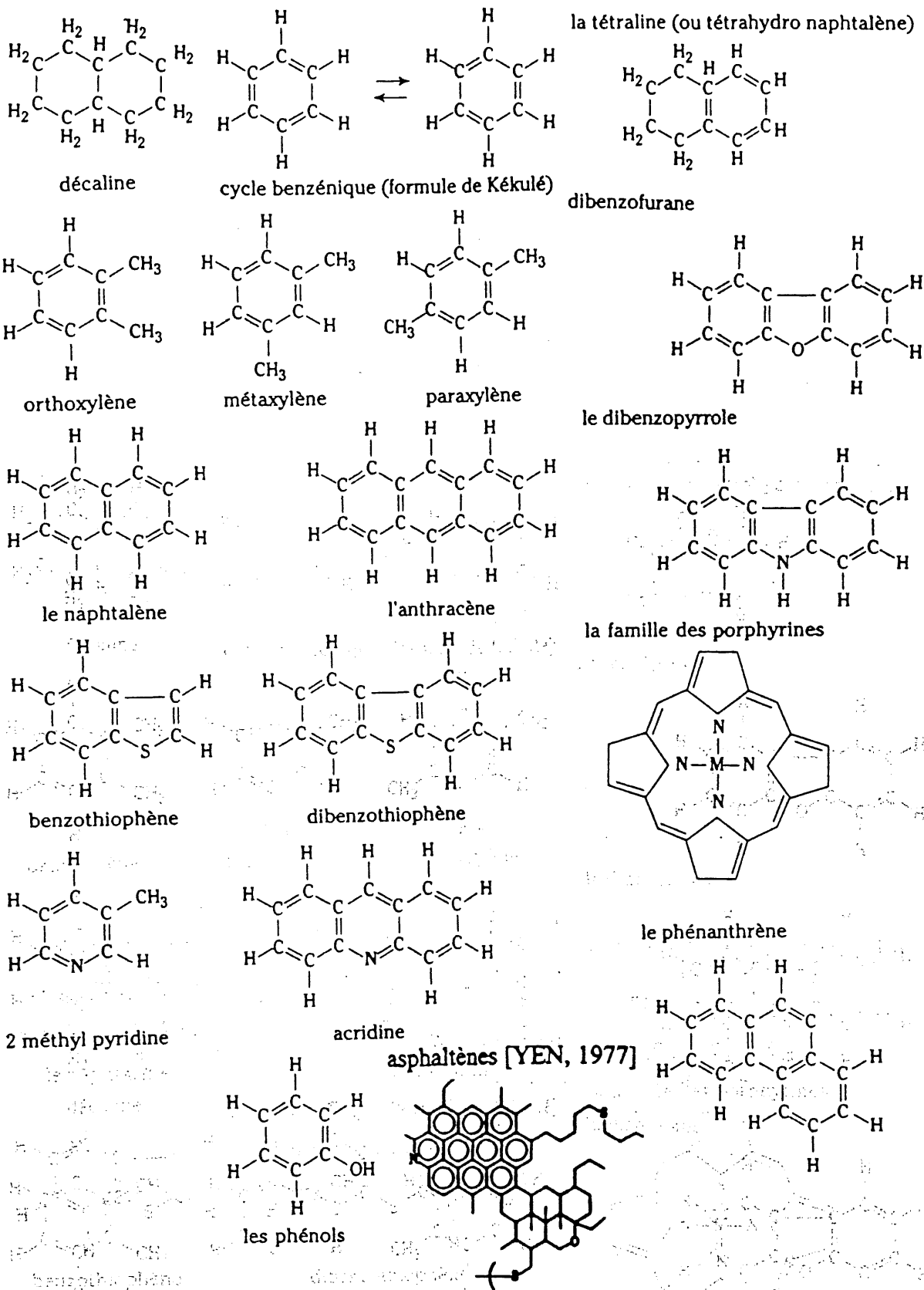


FIGURE A.1: Structure de quelques composés constituant les pétroles

La composition élémentaire moyenne des pétroles bruts se situe dans les plages suivantes: 84 à 87 % (en poids) de carbone, 11 à 14 % d'hydrogène, 0 à 5 % de soufre, 0 à 1 % d'azote, 0 à 2 % d'oxygène, 0 à 1 % d'eau, et 0 à 0.1 de sels minéraux. De plus, les bruts peuvent renfermer des traces de métaux lourds tels que le fer, l'arsenic, le chrome et le vanadium.

### A.3 Classification des pétroles bruts

Les pétroles bruts, selon leur composition en hydrocarbures paraffiniques et asphaltiques, sont classés en plusieurs catégories. La classification peut se faire à l'aide de plusieurs moyens dont l'indice de corrélation développé par le Bureau des Mines américain que l'on note BMCI, donné par l'équation suivante:

$$\text{BMCI} = (48640/k) + (473.7/d) - 456.8 \quad (\text{A.1})$$

k = point d'ébullition moyen d'une fraction en degré Kévin

d = gravité spécifique (densité) de la fraction à 60/60 ° F (LEWIS et coll., 1981).

Le BMCI relie le point d'ébullition moyen d'une fraction de distillation à sa densité. Il est donc calculé en se basant sur les propriétés physiques des bruts. Il est égal à zéro pour les paraffines, et 100 pour les benzènes. Autrement dit, une valeur basse du BMCI indique une prédominance de la teneur en paraffines, et une haute valeur du BMCI traduit une prédominance des aromatiques.

#### A.3.1 Pétroles bruts de type paraffinique léger

C'est le type des pétroles bruts ayant une teneur relativement basse en paraffines dont le nombre d'atomes de carbone est supérieur ou égal à 16.

#### A.3.2 Pétroles bruts de type paraffinique

Il s'agit du type des pétroles bruts ayant une teneur élevée en paraffines dont le nombre d'atomes de carbone est supérieur ou égal à 16 (waxes), et une faible teneur en asphaltique dans les résidus.



### A.3.3 Pétroles bruts de type naphténiqne ou asphaltique

Ce type des pétroles bruts, est celui qui ayant des traces des paraffines que l'on appelle cires (waxes) et une teneur élevée en asphaltiques dans les résidus.

### A.3.4 Pétroles bruts de type aromatique

C'est le type des pétroles bruts ayant une teneur élevée en aromatiques. Les pétroles de ce type sont abondants au Moyen-Orient.

### A.3.5 Pétroles bruts de type mixte

Les pétroles bruts de type mixte sont ceux ayant des propriétés moyennes entre les bruts de type paraffinique et ceux de type asphaltique ou naphténiqne. C'est le genre des bruts qui renferment des paraffines et des substances asphaltiques (LEWIS et coll., 1981; LOSIER, 1990).

## A.4 **Procédés de l'industrie du raffinage des pétroles**

Les procédés de raffinage des pétroles sont nombreux et variés. On peut distinguer globalement cinq grandes étapes dans le raffinage du pétrole: (1) l'étape de séparation, (2) l'étape de conversion des fractions les plus lourdes, (3) l'étape d'amélioration de propriétés, (3) l'étape de traitement renfermant les procédés de finition et de protection de l'environnement, et (4) l'étape de mélange et d'ajout des additifs.

### A.4.1 Procédés de séparation

#### 1) Distillation atmosphérique

La distillation est la première étape de l'opération du raffinage des pétroles bruts qui consiste à chauffer le liquide jusqu'à son point d'ébullition, puis à liquéfier et recueillir les vapeurs obtenues.

Le pétrole brut étant une huile naturelle composée d'un mélange d'hydrocarbures ayant des points d'ébullition différents les uns des autres, pour séparer les divers composants du brut, il suffit donc de le chauffer progressivement et de recueillir successivement les vapeurs dégagées et de les condenser. Pour ce faire, le pétrole brut avant son introduction dans la colonne de distillation atmosphérique, doit subir une opération de dessalage dans une unité dite de dessalage. L'opération de dessalage consiste à préchauffer le brut à environ 100 °C, et à le mélanger à 4 à 8 % de son volume d'eau (SETTELEN et coll., 1974). L'eau est ensuite séparée du brut, emportant avec elle les sels entraînés dans le pétrole depuis la formation géologique. Le dessalage vise à éliminer les sels minéraux qui sont source de corrosion et de souillures du fait de la formation d'acides chlorhydrique et sulfurique qu'ils entraînent. Le pétrole brut dessalé est de nouveau chauffé dans un four à environ 370 °C et introduit dans la colonne de distillation atmosphérique de 30 à 40 plateaux superposés communiquant entre eux par des tubulures latérales. Une température décroissante de bas en haut est maintenue dans la colonne à de degrés différents suivant les étages, grâce à des échangeurs de chaleur. Sur chacun des plateaux, on trouve des liquides dont le point d'ébullition est d'autant plus élevé que ces plateaux sont plus bas. Des condenseurs assurent la condensation et le refroidissement des produits obtenus. Dans cette colonne de distillation à la pression atmosphérique, le pétrole brut dessalé est séparé en fractions de plages des températures d'ébullition déterminées. Les diverses fractions sont continuellement extraites et détournées vers d'autres traitements ou utilisées comme produits finis. La fraction de tête constituée des produits les plus légers comme le gaz et l'essence totale, est retirée au sommet de la colonne. Elle est une base devant être traitée de nouveau avant usage. Dans les niveaux inférieurs de la tour, s'évacuent les fractions les plus lourdes. Parmi ces fractions on peut citer:

- la fraction du kérosène ou pétrole lampant qui est un produit fini, mais pouvant aussi servir de base ou passer dans l'unité de désulfuration avant d'être utilisé si sa teneur en soufre est élevée;
- la fraction des gas-oils légers et lourds qui sont des produits de base entrant dans la composition des gas-oils domestiques et fuels-oils domestiques (mazouts);
- la fraction du distillat atmosphérique qui est un produit de base entrant aussi dans la composition des fuels lourds (SETTELEN et coll., 1974).

Les résidus de distillation atmosphérique, renfermant les fractions les plus lourdes, sont transférés dans une autre colonne de distillation dite sous vide pour un fractionnement supplémentaire. Selon la nature du brut, les résidus peuvent être utilisés comme fuels lourds ou bitumes.

## 2) Distillation sous vide

La distillation sous vide applique le principe physique selon lequel, plus la pression est basse, plus la température diminue. Cela évite de chauffer trop les produits lourds, ce qui entraînerait des modifications de leur composition moléculaire (SETTELEN et coll., 1974). Le but de la distillation sous vide est d'extraire des résidus de la distillation atmosphérique, les fractions lourdes encore distillables d'une part, et de fournir des résidus sous vide ou bitumes d'autre part. Pour cette fin, la charge d'alimentation constituée des résidus de la distillation atmosphérique est, une fois de plus, chauffée dans un autre four à une température de l'ordre de 398 à 412 °C, puis introduite dans la colonne de distillation sous vide. La charge est alors fractionnée dans la colonne de distillation sous vide en un brai résiduel lourd, en un ou plusieurs gazoles lourds et en résidus (LOSIER, 1990). Les produits obtenus sont:

- les gas-oils sous vide, constituant un produit de base pouvant entrer dans la fabrication des gas-oils et fuels domestiques en combinaison avec les gas-oils de distillation atmosphérique;
- les distillats paraffineux sous vide constituant une base des produits tels que les huiles lubrifiantes, les cires (waxes) les graisses. Dans certaines raffineries, le distillat sous vide rejoint le distillat atmosphérique pour participer avec lui et les gas-oils à la fabrication de fuels lourds;
- les résidus sous vide ou bitumes peuvent être utilisés tels quels, ou soit être envoyés à une unité de soufflage, soit servir comme produits de base pour la fabrication de coke moyennant un traitement de cokéfaction etc.

### A.4.2 Quelques exemples des procédés de conversion

Les procédés de conversion sont présentés en détail dans le chapitre 3. Cependant, certains sont brièvement brossés dans cette section.

#### 1) Procédé de craquage catalytique

Il constitue un procédé clé pour augmenter la quantité et la qualité de l'essence des fractions d'essences. Le plus courant est celui qui s'effectue sur lit fluidité.

Ce procédé utilise souvent un catalyseur de zéolite en fine poudre, maintenu en suspension dans le réacteur par le flux d'alimentation en hydrocarbures provenant en bas du réacteur. Le pétrole se vaporise au contact du catalyseur chaud et ses grosses molécules sont craquées en molécules plus petites. Les vapeurs provenant du réacteur sont séparées du catalyseur entraîné et passent dans la colonne de fractionnement où les produits voulus sont séparés, les fractions lourdes sont retournées au réacteur. Le catalyseur se désactive par dégradation thermique et par contact avec les métaux dans les charges d'alimentation, ce qui nécessite sa régénération ou son remplacement.

## 2) Procédé d'hydrocraquage catalytique

L'hydrocraquage catalytique est fondamentalement un procédé de craquage catalytique et d'hydrogénation. Dans ce procédé, les composés polycycliques sont fractionnés pour donner des hydrocarbures monocycliques et de type paraffinique. De plus, le soufre et l'azote sont éliminés par transformation en hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ) et en ammoniac. Ces réactions se font à températures et pressions élevées en présence d'hydrogène et d'un catalyseur.

## 3) Procédé de viscoréduction

Il s'agit d'un craquage thermique doux, conçu pour réduire la viscosité de la charge de l'alimentation. Il consiste à soumettre la charge d'alimentation à un chauffage et à un craquage thermique dans un four. Après craquage, les produits passent dans une colonne de fractionnement où les produits à point d'ébullition peu élevés sont séparés en fractions des distillats légers, alors que la fraction lourde sous forme liquide est traitée dans une autre colonne de fractionnement par fois sous vide, pour la récupération du distillat lourd, et que le résidu ou goudron peut servir de charge d'alimentation aux unités de cokéfaction ou de combustible pour la raffinerie.

## 4) Procédé de cokéfaction

Il existe deux types de procédés de cokéfaction: la cokéfaction retardée qui vise principalement la production de coke pour électrode, et la cokéfaction à lit fluidisé qui vise essentiellement la production des carburants comme l'essence et le gazole.

La cokéfaction est un procédé de craquage thermique poussé, dans lequel la charge d'alimentation est maintenue à haute température sous faible pression pour permettre la formation et la séparation de coke. Après craquage, les produits autres que le coke sont envoyés dans une colonne de fractionnement où il y a séparation et prélèvement de gaz, d'essence et de gazole. Les produits plus lourds (gas-oils) sont retournés à l'unité de cokéfaction.

#### A.4.3 Procédés d'amélioration des propriétés

Ils ont pour fonction, soit d'augmenter la production d'essence et l'indice d'octane, soit préparer des produits nécessaires à d'autres transformations. Les charges d'alimentation de ces procédés sont d'origines diverses.

##### 1) Procédé de reformage catalytique

Ce procédé de réarrangement le plus utilisé, est un craquage qui s'effectue sous une pression particulièrement élevée et qui permet de traiter les fractions les plus lourdes de l'essence de base. La charge principale du reformage catalytique est l'essence lourde (80 - 180 °C) de la distillation primaire. Il transforme aussi si nécessaire, les essences sous produits des procédés de viscoréduction, de cokéfaction etc. Le reformage vise à améliorer l'indice d'octane de l'essence tirée du brut. On y arrive grâce au réarrangement moléculaire de naphthènes par déshydrogénation, et grâce au réarrangement des paraffines par isomérisation et déshydrocyclisation. En d'autre terme, le reformage catalytique a pour but d'augmenter l'indice d'octane de fractions légères du brut à forte concentration en paraffines et en naphthènes (C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub>) en les transformant en aromatiques. Le catalyseur du reformeur est généralement du chlorure de platine sur base d'alumine et peut renfermer également un métal noble tel que le rhénium qui en augmente l'activité (LOSIER, 1990). Dans un nombre d'installations, le catalyseur est régénéré ou remplacé à tous les 6 ou 12 mois. Dans d'autres installations, le catalyseur est retiré continuellement et régénéré sur place pour usage ultérieur. Les raffineries choisissent de plus en plus cette dernière méthode qui ne requiert aucun arrêt périodique des opérations pour la régénération du catalyseur comme dans des unités traditionnelles. Le procédé moderne de reformage opère en régénération continue du catalyseur, à basse pression (2 à 5 bars) et haute température (510 à 530 °C).

(WAUQUIER et coll., 1994). Les réactions de déshydrogénation et de déshydrocyclisation produisent de grandes quantités d'hydrogène comme produit secondaire, pouvant servir à des procédés de traitement à l'hydrogène, et aussi un peu de gaz et GPL (WAUQUIER et coll., 1994).

## 2) Procédé d'alkylation

L'alkylation est un procédé de combinaison servant à obtenir des mélanges à essences à partir des hydrocarbures gazeux formés durant les opérations de craquage. L'alkylation est une réaction très exothermique d'une oléfine légère ( $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$ ) avec une iso-paraffine (habituellement de l'isobutane), en présence d'un catalyseur: acide sulfurique à 98 % ou acide fluorhydrique de 75 à 90 %, pour l'obtention des composés à indice d'octane élevé appelés alkylats qui sont des iso-paraffines ( $C_7$ - $C_8$ ). La réaction se fait à température et pression contrôlées. Les produits du réacteur après réaction sont séparés dans un décanteur d'où l'acide est retourné au réacteur, et l'alkylat fait l'objet d'un traitement supplémentaire. Cet hydrocarbure est épuré à l'aide d'un caustique pour éliminer les traces des acides et les composés sulfurés organiques, avant de passer dans la section de fractionnement. Les sous-produits de la réaction sont des paraffines normales ( $C_3$ - $C_4$ ) qui ne réagissent pas. L'isobutane est retourné dans l'alimentation du réacteur, l'alkylat est retiré du bas du debutanisateur, tandis que le butane et le propane normaux sont extraits du procédé et utilisés sous forme de GLP. L'alkylat, le butane et le propane sont épurés avec de la soude caustique. La charge provient en général du craquage catalytique, parfois du vapocraquage.

## 3) Procédé de polymérisation

La polymérisation est aussi un procédé de combinaison servant à obtenir des mélanges à essences à partir des hydrocarbures gazeux formés lors des opérations de craquage. La réaction de ce procédé combine deux molécules oléfiniques ou plus. La charge d'alimentation doit d'abord être traitée à la soude caustique pour éliminer les composés sulfurés, puis avec de l'eau pour supprimer les composés azotés et l'excès de la soude caustique. Ces traitements sont nécessaires pour protéger le catalyseur dans le réacteur. Après traitements, la charge d'hydrocarbures est mise en contact avec un catalyseur acide dans le réacteur, à température et pression élevées (LOSIER, 1990).

Le catalyseur est généralement de l'acide phosphorique ou, dans certaines unités plus anciennes, de l'acide sulfurique. Le produit polymérisé provenant du réacteur est ensuite traité pour éliminer les traces de l'acide. Le procédé de polymérisation est de nos jours en déclin, vu que la qualité et la quantité des essences produites sont inférieures à celles de produits obtenus par alkylation.

#### 4) Procédé d'isomérisation

Procédé complémentaire au reformage catalytique, l'isomérisation a pour but de transformer les paraffines normales en iso-paraffines, soit pour préparer des produits nécessaires à d'autres transformations:  $nC_4 \rightarrow iC_4$  destiné à l'alkylation, soit pour augmenter l'indice d'octane moteur et recherche des constituants légers du pool essences, à savoir les fractions  $C_5$  ou  $C_5-C_6$  de distillation primaire du brut ou les essences légères issues des procédés de conversion, à faible indice d'octane. Les produits obtenus sont des iso-paraffines (iso-pentanes) et les isomères en  $C_6$  dont principalement les 2-2 et 2-3 diméthylbutanes. L'isomérisation peut s'effectuer en une passe ou avec recyclage de la fraction non convertie (WAUQUIER et coll., 1994).

#### 5) Procédé d'étherification

C'est un procédé nouveau, généralement associé au procédé d'alkylation pour valoriser les oléfines légères générées par le craquage catalytique. La synthèse des éthers méthyl ou éthyl tertiobutyléther (MTBE - ETBE) est le résultat de l'addition sélective du méthanol ou de l'éthanol sur l'isobutène contenu dans la fraction  $C_4$  oléfinique. Ces éthers sont utilisés comme composants dans l'essence grâce à leur haut indice d'octane de mélange (NOR et NOM). La synthèse de l'éther tertioamylméthyléther (TAME) est obtenue en faisant réagir du méthanol avec les oléfines tertiaires à cinq atomes de carbone (isoamylènes).

Ce procédé permet d'augmenter l'indice d'octane de la fraction  $C_5$  oléfinique issue du craquage catalytique fluide (FCC), d'en réduire la concentration en oléfines et d'augmenter la production d'essences (WAUQUIER et coll., 1994). Les  $C_4$  inertes vis-à-vis de la réaction constituent le raffinat pouvant servir de charge à l'unité d'alkylation (WAUQUIER et coll., 1994).

## 6) Procédé d'oligomérisation

De même que les procédés d'alkylation et d'étherification, l'oligomérisation est un procédé qui verra sa capacité augmenter dans la configuration du schéma de raffinage des années 2000 (IFP, 1989). Le procédé d'oligomérisation permet de produire de l'essence à partir des fractions C<sub>3</sub> contenant environ 75 % de propylène ou de «fuel gas», contenant éthylène et propylène. Ce procédé permet d'augmenter la production d'essences lorsque le propylène ne peut être utilisé en pétrochimie, et récupère sous forme valorisable l'éthylène du «fuel gas». Les charges proviennent en majeure partie du craquage catalytique. Le système catalytique est très sensible aux contaminants tels que des hydrocarbures diéniques et acétyléniques ou des composés polaires tels l'eau, les composés oxygénés, l'azote basique, le soufre organique, les composés chlorés, ce qui nécessite en général un traitement préalable de purification (WAUQUIER et coll., 1994).

### A.4.4 Procédés de traitement: procédés de finition et de protection de l'environnement

Les procédés de traitement s'appliquent en général aux produits finis, soit pour améliorer leurs caractéristiques: teneur en soufre, indice de cétane, point de fumée, teneur en aromatiques et oléfines, soit pour prévenir l'environnement des contaminants.

#### 1) Procédés de finition

L'hydrotraitement et certains moyens de traitement physiques tels que la coalescence électrique, la filtration etc. constituent des procédés de finition de l'industrie du raffinage.

##### a) Procédé d'hydrotraitement

L'hydrotraitement est un procédé d'hydrogénation relativement doux permettant de saturer les oléfines et / ou de réduire la quantité des composés sulfurés, azotés et oxygénés, ainsi que la quantité d'halogénures et des métaux à l'état de traces présents dans la charge d'alimentation, sans modifier le point d'ébullition de cette dernière.



Le procédé permet de stabiliser les produits en convertissant en paraffines, les oléfines et les dioléfinés instables responsables de la formation de gomme, tout en améliorant l'odeur et la couleur des produits. Pour ce qui est du kérosène, les procédés visent à réduire la teneur en aromatiques (amélioration du point de fumée). Pour le gazole, la réduction du soufre et la réduction des aromatiques visent à augmenter le nombre de cétane et améliorer la couleur et la stabilité thermique (WAUQUIER et coll., 1994).

Bien qu'il y a de différents types d'hydrotraitement, leur schéma de fonctionnement est pratiquement le même. La charge d'alimentation est combinée à l'hydrogène recyclé, chauffée à la température de la réaction, puis chargée dans le réacteur. En présence d'un catalyseur (sulfure métallique) l'hydrogène réagit avec l'huile pour donner de l'hydrogène sulfuré, de l'ammoniac, des hydrocarbures saturés et des métaux libres. Ces derniers demeurent sur le catalyseur, et les autres produits quittent le réacteur avec l'huile et l'hydrogène. Les produits du réacteur sont refroidis puis envoyés dans un séparateur d'hydrogène d'où l'hydrogène est retourné dans le système. Les huiles passent dans une colonne de fractionnement pour séparer les naphas légers ainsi que l'hydrogène sulfuré des matières premières recherchées. Les sous-produits des réactions des procédés d'hydrotraitement sont les gaz, l'hydrogène sulfuré, un peu du naphta (WAUQUIER et coll., 1990; LOSIER, 1990).

Les charges concernées sont les produits de distillation primaire, et certains produits de conversion provenant des unités de craquage catalytique, de cokéfaction, de viscoréduction etc.

#### b) Procédés de traitement par moyens physiques

Les méthodes physiques peuvent aussi être considérées comme des étapes intermédiaires dans le traitement du pétrole brut et sont souvent employées pour éliminer les constituants indésirables. Parmi ces méthodes on peut énumérer les suivantes: la coalescence électrique, la filtration, l'adsorption et le soufflage d'air. Elles servent à dessaler le brut, éliminer les cires, décolorer les huiles lubrifiantes, éclaircir le combustible diesel pour enlever la turbidité causée par l'humidité (LOSIER, 1990).

## 2) Procédés de protection de l'environnement

Toute raffinerie utilise un certain nombre des méthodes pour éliminer les produits nuisibles pour l'environnement générés par les diverses réactions. Parmi celles-ci on peut citer le traitement acide, les procédés d'adoucissement, d'extraction par solvant, de traitement de gaz et d'eaux de rejet. Le traitement acide, l'adoucissement et l'extraction (solvant) sont de traitements chimiques.

### a) traitement acide

C'est un traitement qui consiste à mettre les hydrocarbures en contact avec un acide sulfurique concentré pour éliminer les composés sulfurés et azotés, précipiter les matières asphaltiques ou de type gomme et améliorer la couleur et l'odeur des produits.

### b) Adoucissement

Les procédés d'adoucissement permettent d'oxyder des mercaptans en disulfures moins odorants, sans réellement éliminer le soufre. Les procédés Merox, sont les procédés d'adoucissement les plus connus. Les autres procédés sont les procédés au sulfure de plomb, à l'hypochlorure et au chlorure de cuivre. Dans les procédés Merox, un catalyseur constitué de chélates de métaux du groupe de fer est utilisé en milieu alcalin pour activer l'oxydation des mercaptans en disulfures, avec l'air comme source d'oxygène.

### c) Extraction par solvant

L'extraction par solvant fait appel à l'utilisation d'un solvant qui a une certaine affinité pour les composés indésirables et qui peut être facilement séparé du produit. Les mercaptans sont extraits à l'aide d'une solution caustique forte. Le solvant est généralement régénéré par traitement thermique, épuisement ou soufflage d'air.

#### d) Traitement de gaz

L'unité de traitement de gaz encore appelée «gas-plant» comporte un certain nombre d'opérations telles que lavage aux amines, distillation fractionnée et séparation aux tamis moléculaires dont le but est d'éliminer les composés sulfurés dans les divers courants gazeux.

Le lavage aux amines (MEA, DEA) a pour but de désulfurer les gaz contenant de l'hydrogène sulfuré. La régénération de la solution d'amines et la récupération des amines aux absorbeurs permet de séparer le gaz acide qui sera envoyé à la torche haute par le réseau acide en acier inoxydable ou à l'unité de production de soufre par le procédé Claus. Le procédé Claus consiste à transformer l'hydrogène sulfuré en soufre par combustion ménagée du gaz acide et par réaction de Claus sur catalyseur. Le soufre vapeur est condensé et produit sous forme liquide ou solide. Les rendements sont généralement de 90 à 97 %. Les fumées contenant des traces de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{CS}_2$  sont généralement envoyées à un traitement de finition avant d'être incinérés. Le rendement global de l'opération (lavage et unité Claus) est de 99.5 à 99.8 % poids, suivant le type de traitement de finition (WAUQUIER et coll., 1994).

La distillation fractionnée est une section recevant les gaz liquéfiés débarrassés de  $\text{H}_2\text{S}$  qu'ils contiennent et les gaz provenant du reformage catalytique de l'essence lourde ou naphta. Elle permet de séparer les gaz fixes non condensables, de gaz liquéfiables. Ces gaz (fixes) vont rejoindre le réseau des gaz et servir des combustibles dans les fours. Ils sont constitués des  $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Les gaz liquéfiables sont composés du propane et du butane.

Les tamis moléculaires sont des cristaux poreux des silico-aluminates alcalins ou alcalino-ferreux. Ils reçoivent les gaz liquéfiables qu'ils séparent en propane et butane. Le tamis moléculaire pour le propane est régénéré trois fois par mois alors que celui du butane une fois par mois. Leur régénération libère des gaz qui sont envoyés dans le réseau normal, et de là vers le four.

Le but du traitement de gaz est de produire les deux gaz commercialisables, le propane et le butane (SETTELEN et coll., 1974).

#### e) Traitement des eaux de rejet

Une quantité d'eau est nécessaire aux unités de fabrication. Autrefois la quantité d'eau nécessaire pour traiter une tonne de pétrole brut atteignait 30 m<sup>3</sup>. Actuellement, grâce au système de recyclage de l'eau, à l'augmentation de l'efficacité des traitements et à l'utilisation d'aéro-réfrigérants pour le refroidissement, la consommation spécifique nette d'eau par tonne de brut traité atteint environ 0.3 m<sup>3</sup>. Cette eau est puisée dans la nappe phréatique par pompage ou dans un cours d'eau voisin (SETTELEN et coll., 1974).

Les divers procédés de raffinage entraînent une pollution des eaux utilisées qu'il faut traiter avant leur rejet compte tenu des normes environnementales sur les effluents des raffineries des pétroles. Toutes ces eaux polluées proviennent principalement des unités de dessalage, des unités d'hydrotraitement, de craquage thermique et catalytique. Ces eaux contiennent principalement des sels dissous: chlorure et sulfure d'ammonium, chlorure de sodium, traces de cyanure, phénol pour celles provenant des craquages thermique et catalytique.

Les eaux polluées sont récupérées, décantées des hydrocarbures entraînés, et envoyées au strippeur des eaux usées. Pratiquement les totalités de H<sub>2</sub>S et de NH<sub>3</sub> sont strippées avec une faible partie des phénols, et envoyées à l'unité de Claus. Les eaux épurées contenant encore du chlorure de sodium, des cyanures, des phénols ainsi que des traces de H<sub>2</sub>S et NH<sub>3</sub> sont recyclées au dessalage du brut ou comme eaux de lavage aux procédés d'hydrotraitement et de craquage. La purge est envoyée au traitement biologique (SETTELEN et coll., 1974).

#### A.4.5 Mélanges et ajout d'additifs

Les produits finis issus de diverses unités sont stockés dans des réservoirs d'expédition. Les produits intermédiaires appelés «bases ou produits de base» sont envoyés dans des réservoirs intermédiaires alimentant des pompes spéciales mélangeuses dotées des proportionneuses. Ces produits sont par la suite mélangés pour obtenir des produits qui soient conformes aux spécifications des produits finis. Parmi les exigences types, on peut citer la volatilité, la viscosité, l'indice d'octane, et autres.

L'opération de mélange consiste à réunir les proportions exactes des produits de base par un mélange approprié en vue d'obtenir un produit homogène d'où l'utilité des pompes dotées des proportionneuses.

Pour améliorer les propriétés des produits, on utilise certains additifs. Par exemple, on ajoute du plomb tétraéthyle à l'essence pour en augmenter l'indice d'octane; toutefois avec la nouvelle réglementation qui limite la quantité de plomb dans l'essence, on se sert d'autres additifs. On emploie aussi comme additifs, des antioxydants, des produits anti-givre et des désactivateurs des métaux pour empêcher la formation de gomme (LOSIER,1990).

#### A.4.6 Centrale électrique et conduites des opérations de raffinage

##### 1) Centrale électrique

La centrale produit la vapeur sous pression, l'air comprimé et l'énergie électrique nécessaires à la marche de la raffinerie. Elle dispose pour cela de chaudières produisant de la vapeur sous pression de 60 à 70 bars. La centrale transforme cette vapeur haute pression en vapeur moyenne pression de 17 à 20 bars ou basse pression de 3 à 5 bars, distribuée par deux réseaux selon les besoins de l'ensemble des installations. Elle alimente également un groupe turboalternateur d'une puissance de 10 000 à 15 000 kW qui fournit l'énergie nécessaire. Souvent, il existe en outre un groupe électrogène à moteur diesel de secours pour l'ensemble des appareils de contrôle et pour assurer un éclairage minimum de sécurité en cas d'arrêt de la centrale. La centrale est alimentée par le réseau gaz désulfuré essentiellement et ne brûle des résidus qu'en cas de défaillance du premier combustible (SETTELEN et coll., 1974).

##### 2) Conduites des opérations de raffinage

Toutes les opérations de raffinage sont conduites par un bureau technique qui surveille la marche des opérations et veille au respect des programmes de raffinage prévus grâce à un ordinateur dont le rôle est de permettre d'adapter les opérations de raffinage aux besoins du marché. A cet effet, l'ordinateur reçoit des informations automatiques des analyseurs, capteurs, téléjauges, alarmes

etc. d'une part, et des informations complémentaires telles les analyses reçues de laboratoire de contrôle des produits, l'utilité et la valeur des produits. La régulation de la marche est assurée dans une salle de contrôle qui groupe les enregistrements, les indicateurs et les régulateurs divers des unités et des installations de mélange, sauf celles de bitumes (SETTELEN et coll., 1974). La figure A.2 ci-après présente un schéma simplifié des procédés d'une raffinerie de pétrole.

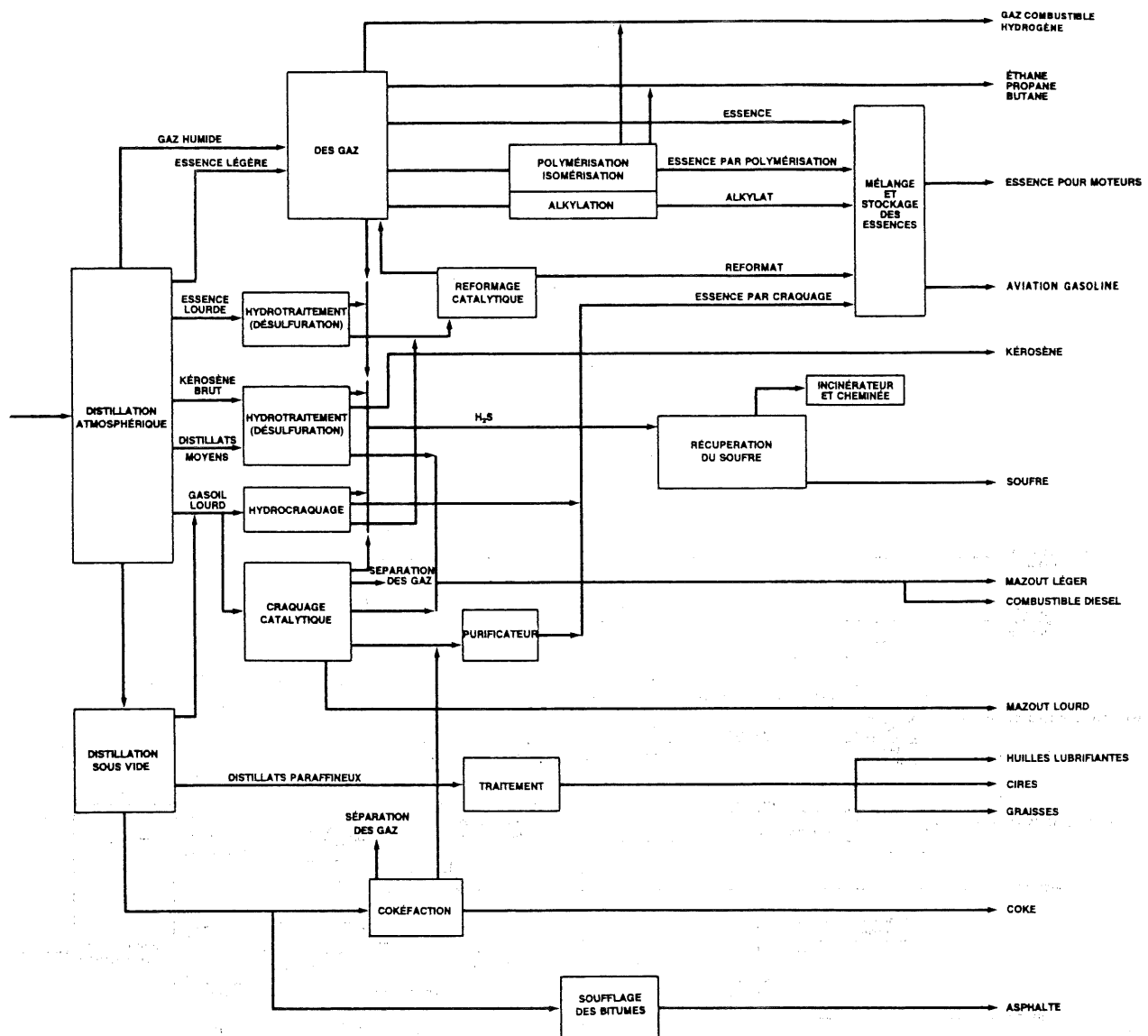
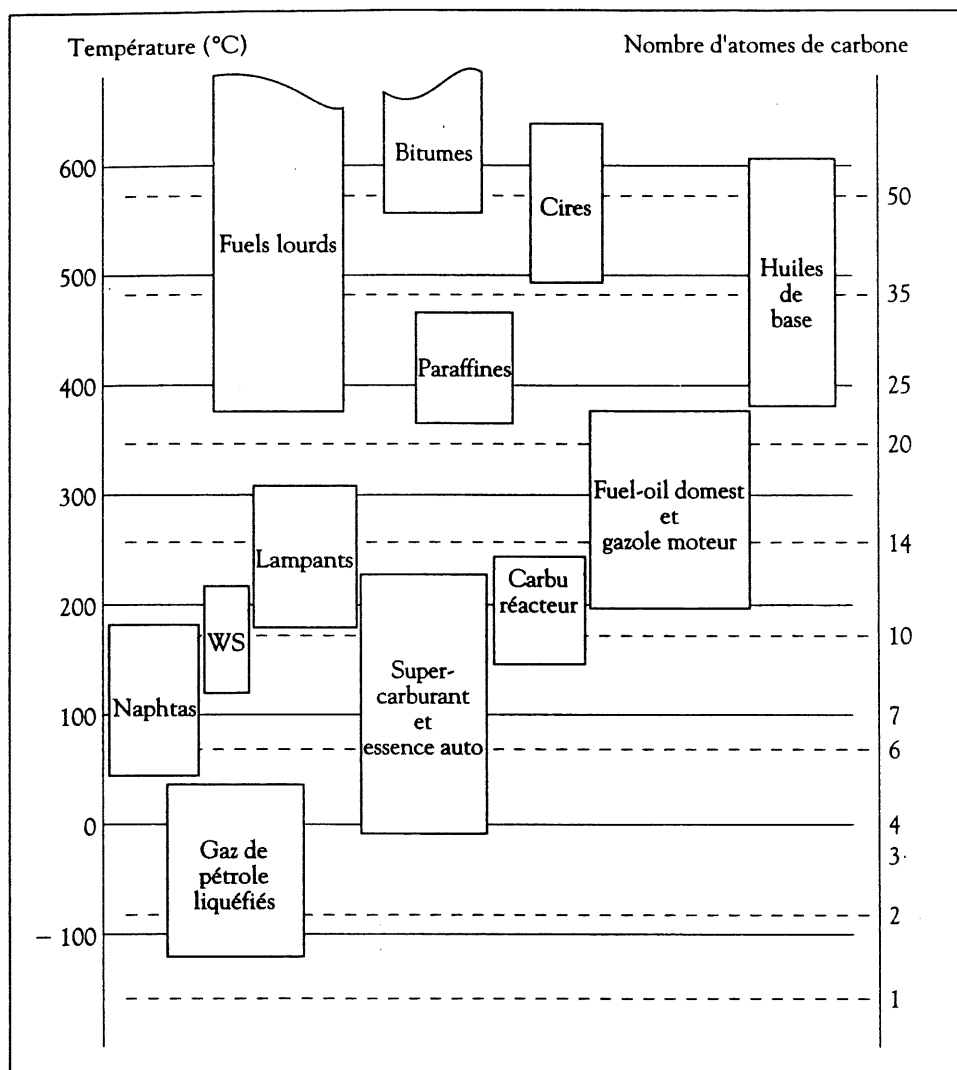


FIGURE A.2: Schéma simplifié des procédés de raffinage du pétrole (LOSIER,1990).

La figure A.3 ci-dessous présente les principaux produits pétroliers, répartis en fonction de leurs intervalles de températures d'ébullition et nombre d'atomes de carbone.



**FIGURE A.3:** Répartition de principaux produits pétroliers en fonction de leurs intervalles de températures d'ébullition et nombre d'atomes de carbone (Source: ENSPM-FI)

#### A.4.7 Évolution du schéma de raffinage

##### 1) Schéma de raffinage des années 1950-1970

Le schéma de raffinage des années 1950-1970 est essentiellement tourné vers la production d'essence, de gazole, de fuel oil domestique (FOD) et de fuel industriel. En dehors du naphta lourd, les produits ne subissent aucune transformation profonde.

Ses éléments principaux sont: (1) la distillation primaire ou atmosphérique, (2) le reformage catalytique accompagné de son prétraitement, (3) l'hydrotraitement partiel de la fraction gazole, (4) l'adoucissement des gaz des pétroles liquéfiés (GPL). L'épuration des gaz de raffinerie par élimination de l'hydrogène sulfuré ainsi que les unités Claus de production du soufre et une unité optionnelle de viscoréduction font leur apparition (WAUQUIER et coll., 1994). Le traitement des effluents aqueux est également pris en compte.

L'importance du reformage catalytique réside dans la transformation des fractions pétrolières, l'amélioration des indices d'octane des essences et la production d'hydrogène. Le fuel oil résiduel représente 40 à 50 % du brut.

##### 2) Schéma de raffinage des années 80

Après la crise pétrolière ou d'énergies des années 70, l'introduction du craquage catalytique et de la viscoréduction permettent d'assurer la demande croissante en essence et distillats tout en minimisant l'importation des bruts, et en réduisant la production de fuel industriel dont la demande est en décroissance, car supplanté par d'autre forme d'énergie: nucléaires, charbon etc.

Aux unités des années 70, viennent donc s'ajouter: (1) la distillation secondaire ou sous vide, (2) le craquage catalytique, (3) la viscoréduction. Avec l'introduction de ces unités, le fuel oil résiduel ne représente plus que 20 à 25 % du brut, mais la teneur en polluants (soufre, azote, métaux) augmente (WAUQUIER et coll., 1994).



Le schéma est incapable de suppléer aux nouvelles contraintes environnementales qui s'imposent: l'élimination du plomb dans les essences, abaissement de la teneur en soufre dans le gazole, et le fuel oil domestique, réduction des émissions des  $\text{SO}_x$  etc.

### 3) Schéma de raffinage des années 90

Dans un premier temps le schéma de traitement des fractions pétrolières se complète avec l'adjonction d'unités complémentaires telles que l'isomérisation, l'alkylation et l'éthérification (MTBE, ETBE, TAME) permettant d'obtenir de l'essence sans plomb. De surcroît, des hydrotraitements de plus en plus poussés sont nécessaires pour réduire les émissions des  $\text{SO}_x$  et améliorer les qualités des produits: il s'agit de l'hydrodésulfuration des charges du craquage catalytique fluide (FCC), de l'hydrodésulfuration du gazole et du fuel oil domestique (FOD). Les résidus ne sont toujours pas transformés (DEVOS et coll., 1990).

L'utilisation des bruts légers à faible teneur en soufre et à résidu ultime réduit (ratio essence + distillats / résidu sous vide plus élevé) ainsi que l'utilisation de gaz naturel s'intensifient. L'accroissement de la demande en produits blancs de bonne qualité et la diminution de la consommation des fuel-oils liée aux contraintes de pollution vont être des facteurs importants dans le processus de conversion des résidus et des bruts lourds dans les années à venir. L'addition d'hydrogène et la diminution du carbone sont des priorités. La demande en hydrogène devient un facteur déterminant.

### 4) Schéma du raffinage au-delà des années 2000

Le raffinage des années 2000 sera caractérisé par la conversion des résidus et la réduction de la teneur en aromatiques. La conversion des résidus lourds est liée à la demande en gazole moteur de grande qualité (teneur en aromatique  $\leq 10\%$ , indice de cétane  $\geq 55$ ) ainsi que la production de fuel léger à très faible teneur en soufre, azote et métaux (BILLON et coll., 1988).

L'hydrocraquage est un procédé majeur pour la production de gazole moteur et le craquage catalytique l'est pour la production des essences .

Il est donc question de sélectionner les charges les mieux appropriées pour ces deux procédés: le coût de l'hydrocraquage incite au choix des charges les plus faciles à transformer; quant au craquage catalytique, sa flexibilité et sa souplesse incitent aux charges les plus lourdes.

Les besoins en hydrogènes étant considérablement accrus, l'introduction de l'oxydation partielle au moins d'une partie des résidus ultimes est à envisager en dépit de son coût aussi élevé. Des procédés intermédiaires de préparation des charges feront également leur apparition: hydroconversion directe des résidus sous vide, désasphaltage au solvant, cokéfaction améliorée.

Le problème majeur de la réduction des aromatiques se situant au niveau de la production des essences, le reformage catalytique qui vise l'augmentation de l'indice d'octane de fractions légères du brut à fortes concentrations en paraffines et naphènes ( $C_7-C_8-C_9$ ) en les transformant en aromatiques pourrait diminuer en capacité et sévérité. Le craquage catalytique devra être orienté vers la production d'oléfines légères. Les unités d'éthérification, d'alkylation et d'oligomérisation verront leurs capacités augmenter (IFP, 1989) en vue de la production de l'essence. De nouveaux procédés tels que l'isomérisation et la déshydrogénation de n-butane feront leur apparition.

De l'avis de certains auteurs (HEINRICH et coll., 1991; CONVERS et coll., 1992), l'évolution du schéma des années 2000 dépend de beaucoup de facteurs dont le coût du brut, la demande en produits blancs, la diminution du marché de fuel oil, le ratio essence / gazole moteur les spécifications des produits et la marge que la raffinerie peut espérer, compte tenu des investissements énormes à consentir. etc.

Les figures A.4, A.5, A.6 et A.7 ci-après, présentent respectivement les schémas de raffinage des années 50-70; 80; 90 et 2000.

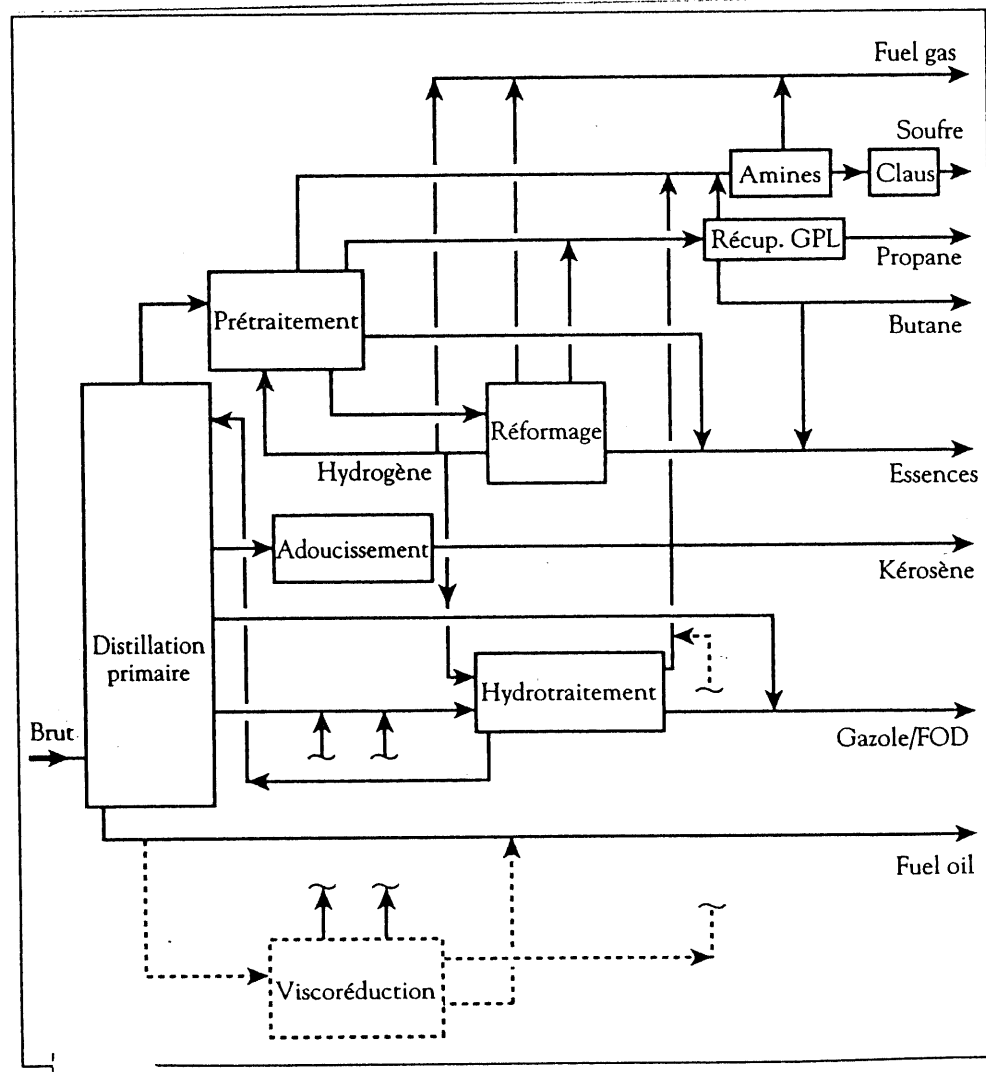


FIGURE A.4: Schéma du raffinage des années 50-70(WAUQUIER et coll., 1994)

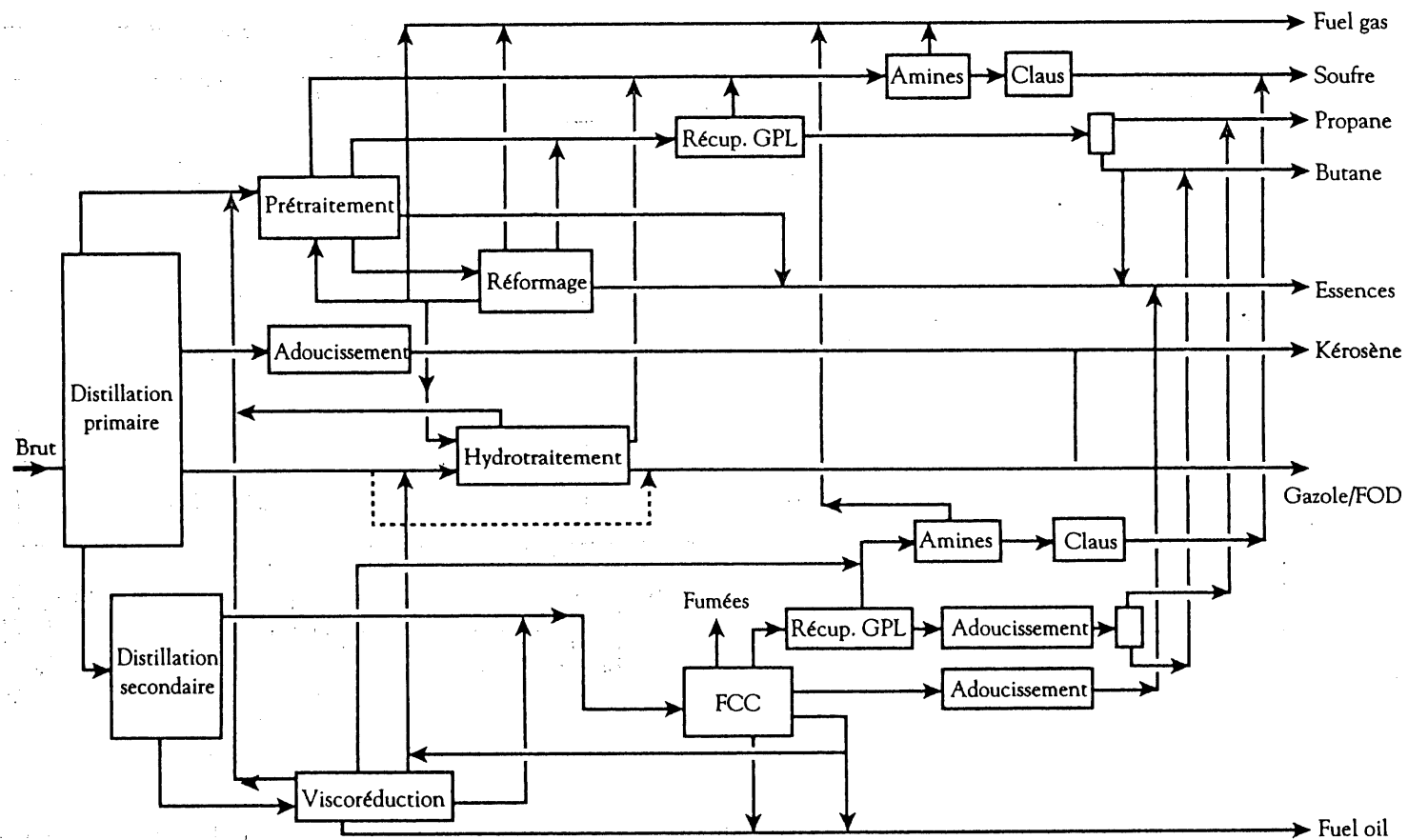


FIGURE A.5: Schéma de raffinage des années 80 (WAUQUIER et coll., 1994)





## A.5 Conclusions

À partir des pétroles bruts, les raffineries élaborent grâce à une suite d'opérations de séparation, de transformation (incluant les opérations de conversion et d'amélioration des propriétés), de traitement et de mélange etc., un certain nombre des produits utilisables et commercialisables. Ces produits finis varient en nombre et en quantité d'une raffinerie à une autre selon le marché régional et selon l'existence ou non d'un steam-cracking entraînant toute la pétrochimie. Les produits vont des hydrocarbures gazeux aux produits solides, en passant par les liquides.

**Les produits gazeux** sont les gaz condensables, le propane et le butane. Ils sont utilisés dans l'industrie comme combustible gazeux. Le butane est aussi utilisé pour alimenter nos cuisinières et chauffe-eaux.

**Les essences:** on peut différencier parmi les produits pétroliers trois types d'essences qui sont:

- **l'essence légère:** utilisée comme carburant pour les avions sans turbines, à moteurs à piston;
- **le carburant auto ou essence auto:** il constitue le carburant le plus répandu. Il est le résultat d'un mélange d'essences provenant de distillation, du craquage ou du reformage. Il est utilisé par tous les véhicules à moteurs. Son indice d'octane ( mesure caractérisant la capacité des essences à résister à la détonation dans un moteur à allumage commandé) étant bas, il est à éviter dans les moteurs à grande vitesse et chauffant beaucoup;
- **le supercarburant:** le supercarburant est un carburant auto de meilleure qualité dans lequel les proportions des fractions légères et de butane sont les plus grandes.

**Le kérosène :** le kérosène est utilisé dans les lampes, pour le chauffage, mais aussi comme carburant pour les moteurs à réaction. Le kérosène est issu directement de la distillation atmosphérique. Il distille entre 150 et 300 °C.

**Le «white spirit»:** c'est la proportion du kérosène qui distille entre 145-200 °C. Il est utilisé comme solvant dans les fabriques des caoutchoucs, peintures et vernis, parfums, encres, produits d'entretien, et insecticides. On l'utilise également en tannerie pour le dégraissage des peaux des porcs et moutons.

**Les carburateurs:** sont des hydrocarbures liquides proches du kérosène, se situant parfois entre l'essence et le kérosène. Les carburateurs sont utilisés pour l'alimentation des moteurs d'avion à turbine (turboréacteur et turbine à hélice).

**Le gas-oil:** est utilisé pour l'alimentation des moteurs diesels et semi-diesels. Il peut être employé pour produire du gaz destiné à enrichir le gaz de la houille ou soumis au craquage pour être transformé en essence.

**Le fuel-oil domestique:** n'est rien d'autre que du gas-oil auquel est ajouté un dénaturant qui le colore de manière à être reconnu. Il est utilisé dans les installations de chauffage, de tracteurs agricoles, des moteurs fixes, des locomotives diesels, des bateaux de pêche et chalands. Le fuel-oil léger est un mélange des hydrocarbures liquides légers, moyens et lourds. Il n'est presque plus employé. Le fuel-oil lourd, trop visqueux à la température ordinaire pour s'écouler, nécessite un réchauffement avant d'être employé dans un brûleur. Le fuel-oil lourd est utilisé dans les chaudières, centrales thermoélectriques, paquebots, locomotives et fours industriels.

**Les huiles:** sont des corps gras liquides, de viscosité variable, de densité inférieure à 1, insolubles dans l'eau. Elles sont obtenues par distillation sous vide des résidus de la tour de distillation atmosphérique et par un traitement ultérieur. On les utilise pour la lubrification.

**Les graisses:** sont des lubrifiants non liquides, se distinguant des huiles par leur viscosité. Comme les huiles, les graisses sont obtenues par distillation sous vide et par traitement complexe. Les graisses et les huiles sont utilisées pour la lubrification dont le but est de réduire le frottement entre les surfaces en mouvement.

**La vaseline:** c'est un corps constitué par un mélange d'hydrocarbures plus ou moins purifiés. Elle est utilisée à des fins médicales, pharmaceutiques et cosmétiques.

**Les cires:** servent à la fabrication des produits d'entretien et sont aussi utilisées comme isolant.

**Les bitumes:** les bitumes existent sous formes solides et fluxées:



Les bitumes solides sont constitués de grosses molécules d'environ 60 atomes de carbone, composant le pétrole, et sont utilisés pour le revêtement routier. Le bitume fluxé désigne le bitume issu de la distillation sous vide que l'on rend liquide au moyen d'un produit volatil utilisé comme solvant (naphta, kérosène, gas-oil) en vue de faciliter son transport. Le solvant s'évapore après épandage et le bitume redevient solide (SETTELEN et coll., 1974).